

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden

herausgegeben von

Prof. Dr. Emil Abderhalden

Handbuch der biologischen Arbeits- methoden

Unter Mitarbeit von zahlreichen Fachgenossen

herausgegeben von

Geh. Med.-Rat Prof. Dr. med. et phil. h. c. **Emil Abderhalden**

Direktor des Physiologischen Institutes der Universität Halle a. d. S.

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the
Alien Property Custodian under License No. A-201

Abt. III:

Physikalisch-chemische Methoden

Teil A
(2. Hälfte)

Photo-Lithoprint Reproduction

EDWARDS BROTHERS, INC.

PUBLISHERS

ANN ARBOR, MICHIGAN

1944

Urban & Schwarzenberg

Berlin N 24
Friedrichstraße 105 b

1930

Wien I
Mahlerstraße 4

Allgemeine und spezielle Methoden zur Untersuchung des Verhaltens gelöster Stoffe

2. Hälfte

Bearbeitet von

Priv.-Doz. Dr. Robert Brinkman-Groningen
Dr. Hans Fischer-Berlin-Dahlem
Dr. Andreas Gyemant-Berlin
Prof. Dr. J. M. Kolthoff-Mineapolis
Dr. Franz Leuthardt-Basel
Dr. Karl Mayr-Kiel
Priv.-Doz. Dr. Ernst Mislowitzer-Berlin
Prof. Dr. Ivan Plotnikow-Zagreb
Dr. Silvester Prat-Prag
Dr. Otto Rebmann-Berlin-Dahlem
Dr. Günther Rienäcker-Freiburg i. Br.
Prof. Dr. Heinrich Schade-Kiel
Priv.-Doz. Dr. Ferdinand Scheminzky-Wien
Dr. Karl Schultze-Hamburg
Dr. Marie Wreschner-Berlin

Mit 651 Abbildungen im Text und 4 Satztafeln

Urban & Schwarzenberg

Berlin N 24
Friedrichstraße 105 b

1930

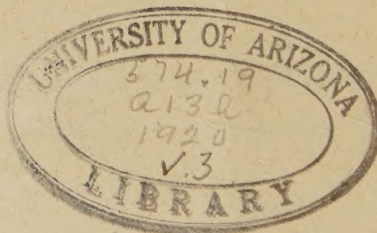
Wien I
Mahlerstraße 4

Alle Rechte, einschließlich des Rechtes der Übersetzung in die russische Sprache, vorbehalten

Printed in Austria

Copyright 1930 by Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien

Copyright vested in the Alien Property Custodian, 1944, pursuant to law.



pt. 1

sec. 2

Druck R. Spies & Co., Wien

INHALTSVERZEICHNIS

Elektronen- und Ionenröhren

Seite

bearbeitet von *Priv.-Doz. Dr. Ferdinand Scheminsky*, Wien.

Vorbemerkungen	931
A. Die Elektronenröhren	932
I. Aufbau und Wirkungsweise	932
1. Der Bau der Röhre	932
2. Die Heizung und die Elektronenmission	944
3. Röhren mit einer Steuerelektrode (Gitter)	962
4. Mehrgitterröhren	977
5. Besondere Röhren	983
II. Anwendungen der Elektronenröhre	990
1. Die Röhre als Widerstand	990
2. Die Röhre als elektrisches Ventil	1004
3. Die Röhre als Richtverstärker	1013
4. Die Röhre als Gleichstromverstärker	1026
5. Die Röhre als Wechselstromverstärker	1047
6. Die Röhre als Schwingungserzeuger	1064
7. Die Röhre als Meßinstrument	1100
III. Mehrrohrverstärkerschaltungen	1121
1. Kaskadenschaltung mit Transformatorkopplung	1123
2. Kaskadenschaltung mit Widerstandskopplung (Widerstandsver- stärker)	1131
3. Hochfrequenzverstärkung	1154
4. Parallelschaltung von Röhren	1155
IV. Spezielle Anwendungen der Verstärker	1159
1. Verstärkung elektrischer, besonders bioelektrischer Ströme	1159
2. Aufnahme und Verstärkung akustischer Energieformen	1193
3. Verstärkung und Registrierung von Lichterscheinungen	1236
V. Hilfsapparate.	1245
1. Telephone und Lautsprecher	1245
2. Strom- und Spannungsmesser	1260
3. Relaisvorrichtungen	1266
4. Stromquellen	1271
5. Röhrenfassungen	1275
6. Widerstände	1279
7. Kondensatoren	1286
8. Induktivitäten	1293

159402

	Seite
VI. Messungen	1296
VII. Über den Aufbau von Röhrenschaltungen.	1304
VIII. Fehlerquellen, Störungen und ihre Behebung	1311
B. Die Ionenröhren	1317
C. Literatur	1352
D. Verzeichnis der im Text referierten Methoden.	1366
E. Verzeichnis der Tabellen	1370
F. Verzeichnis der Formeln	1370

Methodik der Gewebselastometrie und der H-Ionen- messung am lebenden Organismus

bearbeitet von Prof. Dr. Heinrich Schade und Dr. Karl Mayr, Kiel.

I. Die Gewebselastometrie nach H. Schade	1373
Prinzip des Apparates und der Messung	1374
Ausführung der Messung	1375
A. Messung der Elastizität des Gewebes	1375
B. Messung der Festigkeit des Gewebes	1384
C. Messung der Härte bzw. Weichheit des Gewebes	1384
Anhang: Gewebselastometer mit registrierender Trommel nach H. Schade	1387
II. Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration am lebenden Organismus	1388
1. Die Methodik zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration der Gewebssäfte (Subcutanmessung) nach H. Schade, P. Neukirch und A. Helpert	1388
2. Die Methodik zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeitsansammlungen in vorgebildeten Körperhöhlen	1402
3. Die Methodik zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten auf Wundflächen und Schleimhäuten	1403
4. Die Methodik zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten auf der Epidermis (Epicutanmessung)	1410

Die polarographische Methode

bearbeitet von Dr. Silvester Prat, Prag.

Einleitung	1413
Notwendige Apparatur	1415
Wasserstoffdurchströmung.	1419
Variierung der Sensitivität	1421
Durchführung der Polarisation	1421
Bodenpotentialmessung	1423
Berechnung	1424
Ausscheidungspotentiale verschiedener Kationen	1428
Einige Beispiele der Anwendung.	1431
Anorganische Kationen in reinen Lösungen	1432
Untersuchung von Aschen, Mineralien, Boden, Wasser usw.	1435
Literatur	1441

Die Pufferlösungen bei der calorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration

bearbeitet von Prof. Dr. J. M. Kolthoff, Utrecht.

1. Allgemeines	1443
2. Die Pufferlösungen nach W. M. Clark und Lubs (1916)	1445
3. Die Pufferlösung nach S. P. L. Sørensen und S. Palitzsch	1449
4. Die Pufferlösungen nach Kolthoff bzw. Kolthoff und Vleeschhouwer	1454
5. Andere Puffergemische	1459

Methodik der Bestimmung der Capillarität

bearbeitet von Dr. phil. Karl Schultze, Hamburg.

1. Über Capillarerscheinungen	1463
2. Die Capillarsystemordnung	1466
3. Die Capillarflüssigkeit	1470
a) Flüssigkeitsbindungen	1475
b) Über die Dicke der Capillarschicht	1479
4. Die Benetzung, Benetzbarkeit und Verdrängung	1481
a) Widerstände gegen die Benetzung; Capillaranalyse	1483
b) Verdrängungsvorgänge	1487
c) Capillarchemische Schlämmverfahren	1490
5. Messung des Randwinkels	1493
Methode nach Quincke	1493
Methode nach A. Pockels	1495
Methode nach Möller	1496
Methoden nach v. Dallwitz-Wegener	1497
Bestimmung der „Netzfähigkeit“	1501
6. Herstellung der Capillarsorten	1501
a) Einfache Systeme	1501
b) Kombinierte Systeme	1507
c) Ausmessung der Capillarquerschnitte	1507
d) Gelcapillaren	1511
7. Die Bestimmung der Steighöhe	1512
a) In echten Capillaren	1512
b) In offenen und gemischten Capillaren	1516
c) Einfluß unreiner Capillarsystemoberflächen und der Häutchenbildung	1523
d) Bestimmung der Flüssigkeitsmengen in den verschiedenen Schichten eines capillarsystemhaltigen Stoffes	1525
e) Capillare Endzustände, Kapazität	1526
8. Die Geschwindigkeit des capillaren Aufstieges	1530
9. Die Bestimmung der Porosität; die „innere“ und „äußere“ Oberfläche	1532
Bestimmung der Porosität nach Herbst	1534
Innere und äußere Oberfläche	1536
10. Bestimmung der Benetzungswärme	1538
11. Die Bestimmung der Verdunstung	1540

Methoden zur Messung der Oberflächenspannung

bearbeitet von *Dr. A. Gyemant*, Berlin.

Einleitung	1545
I. Steighöhenmethode	1545
1. Apparat von <i>L. Michaelis</i>	1547
2. Methode von <i>Verschaffelt</i>	1548
3. Mikromethode von <i>Damarell</i>	1548
4. Die Methode von <i>Sentis</i>	1548
5. Methode des kompensierenden Druckes	1549
6. Methode zur Bestimmung der dynamischen Werte von γ	1549
7. Methode für geschmolzene Metalle	1550
II. Messungen an Tropfen	1551
1. Methode von <i>Eötvös</i>	1551
2. Verwertung der Tabellen von <i>Bashforth</i> und <i>Adams</i>	1552
3. Die Methode des Tropfengewichtes	1554
4. Photographische Ausmessung von Tropfen	1555
III. Methode des maximalen Blasendruckes	1556
1. Methode von <i>Simon</i>	1557
2. Methode von <i>Jaeger</i>	1557
IV. Adhäsionsplatten	1558
1. Methode von <i>Wilhelmy</i>	1559
2. Methode von <i>Gallenkamp</i>	1559
3. Methode von <i>Kipp</i>	1560
4. Abreißmethoden	1560
5. Tensiometer von <i>Du Noüy</i>	1561
V. Dynamische Methoden	1561
a) Schwingende Tropfen	1561
1. Methode von <i>Lenard</i>	1562
2. Methode von <i>Kutter</i>	1562
b) Schwingende Strahlen	1563
1. Apparat von <i>G. Meyer</i>	1563
2. Apparat von <i>Stocker</i>	1564
c) Oberflächenwellen.	1565
1. Methode der stehenden Wellen	1565
2. Methode der fortschreitenden Wellen	1566

Methoden zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes

bearbeitet von *Dr. Marie Wreschner*, Berlin-Dahlem.

Allgemeines	1567
1. <i>Ohmsches Gesetz</i>	1567
2. Internationales Ohm	1567
3. Normalwiderstände	1567
4. Widerstandskasten	1570
5. Sehr große Widerstände	1571
6. Spezifischer Widerstand und spezifisches Leitvermögen	1572

	Seite
7. Widerstand zusammengesetzter Leiter	1572
8. Temperaturkoeffizient des Widerstandes	1573
I. Bestimmung des elektrischen Widerstandes metallischer Leiter	1574
9. Widerstandsbestimmung durch Substitution	1574
10. Widerstandsbestimmung mit dem Differentialgalvanometer	1575
11. Widerstandsbestimmungen in der <i>Wheatstoneschen</i> Brücke	1576
a) Prinzip der <i>Wheatstoneschen</i> Brücke	1576
b) Brücke mit gleichen Widerstandspaaren	1577
c) Meßdraht	1577
d) Walzenbrücke	1578
e) Kalibrieren des Meßdrahtes	1578
f) Schaltung	1579
12. Bestimmung kleiner Widerstände in der Thomsonbrücke	1580
13. Apparate zur Widerstandsmessung	1581
14. Bestimmung eines Galvanometerwiderstandes	1583
15. Messung sehr großer Widerstände	1584
II. Bestimmung der Leitfähigkeit von Elektrolyten	1585
16. Elektrolytische Stromleitung	1585
17. Galvanische Polarisaton	1585
18. Leitfähigkeitsbestimmung mit Wechselstrom	1586
19. Stromquellen für Wechselstrom	1586
a) Induktionsapparat mit federndem Unterbrecher	1586
b) Induktionsapparat mit Glimmlampe	1588
c) Elektronenröhren	1591
20. Nullinstrumente für Wechselstrom	1593
a) Telephon	1593
b) Telephon mit Röhrenverstärker	1595
c) Optisches Telephon und Vibrationsgalvanometer	1596
d) Galvanometer mit Röhrengleichrichter	1597
e) Galvanometer mit vorgeschalteten Ventilellen	1598
21. Brückenschaltung für Wechselstrom	1600
a) Drahtwiderstände	1600
b) Brücke mit Flüssigkeitswiderständen	1601
c) Brückenordnung mit Kondensatoren	1602
22. Elektroden	1604
23. Leitfähigkeitsgefäße	1606
24. Bestimmung der Widerstandskapazität von Gefäßen	1611
25. Leitfähigkeitswasser	1617
26. Nichtwässerige Lösungen	1619
27. Kapazität, Selbstinduktion, Polarisaton	1619
28. Temperatur	1621
29. Leitfähigkeitsbestimmungen mit Gleichstrom	1622
30. Bestimmung der inneren Leitfähigkeit organischer Zellen (<i>Höber</i>)	1625
31. Dämpfungsmethode von <i>J. J. Thomson</i>	1628
32. Methode von <i>Graetz</i> zur Bestimmung minimaler Leitfähigkeiten	1629
33. Leitfähigkeitsbestimmungen ohne Elektroden	1630
34. Literaturübersicht	1631

Die Potentiometrie

bearbeitet von *Priv.-Doz. Dr. Ernst Mislowitz*, Berlin.

Einleitung	1633
<i>Poggendorfsche</i> Kompensationsschaltung	1636
Drei Potentiometerschaltungen	1642
Potentiometer nach <i>Mislowitz</i>	1644

Photochemische Arbeitsmethoden in der Biologie

bearbeitet von *Prof. Dr. phil. et Dr. chem. Ivan Plotnikow*, Zagreb.

Einleitung	1653
----------------------	------

I. Teil:

Lichtquellen und ihre Anwendung	1655
I. Einleitung	1655
1. Allgemeines über die Lichtquellen und die Entfernungsgesetze	1655
2. Über das praktisch anwendbare Strahlungsgebiet	1656
II. Kohlenbogenlicht	1658
1. <i>Görz-Beck-Kohlen</i>	1658
2. Kohlenbogenlichtlampe samt Schutzgehäuse mit Wasserkühlung und Licht- filtern (UVR-Groß-Modellampe)	1662
3. Über Photographieren mit Wärmestrahlen	1664
a) Wärmeschattenphotographie nach <i>Plotnikow</i>	1664
b) Versuche von <i>A. Gigon</i>	1672
c) Streueffekt bei hochmolekularen Körpern, durch langwellige Strahlen hervorgerufen	1673
4. Anwendung der UVR-Lampe zur Erzeugung des starken Ultraviolett- lichtes und der Fluoreszenzerscheinungen	1675
5. UVR-Lampe (Kleinmodell), Osram-Vita-Lux-Lampe, Magnesiumlicht	1678
1. UVR-Kleinmodell	1678
2. Osram-Vita-Lux-Lampe	1679
Magnesiumlicht	1680
6. Fluoroskop (Luminoskop) nach <i>Plotnikow</i>	1681
7. Über Photographieren der leuchtenden Objekte und über die mitogenetische Strahlung	1685
III. Metall- und Quecksilberbogenlicht	1686
1. Metallbogenlicht	1686
2. Quecksilberbogenlicht	1688
1. Uviollampen, Konstruktion und Handhabung	1689
2. Quarzlampen	1692
a) Mit horizontaler Brennstellung (Konstruktion und Gebrauchs- anweisung).	1692
b) Mit vertikaler Brennstellung	1696
c) Spektrale Intensitätsverteilung	1698
d) Quarzgefäße	1700
e) Monochromatische Isolierung der Quecksilberlinien	1702

IV. Sonnenlicht und seine Energie (Durchlässigkeit der Atmosphäre im Ultraviolett. Solarkonstante. Energiebeträge der Sonne. Neue Einheit „Sonne“)	1702
V. Grundlagen der Lichtthermostatentechnik	1707
1. Einleitung	1707
2. Methoden der Konstanthaltung der Temperatur	1708
a) Ostwalds Thermostat mit der Lichtquelle von außen	1709
b) Die Lichtquelle befindet sich im Lichtthermostat	1710
c) Wärmeregulievorrichtungen	1712
3. Sonnenbelichtungsapparate	1717
1. Rotationsapparat für Flüssigkeiten	1717
2. Rotationsapparat für Pulver und Gräser	1719
3. Rotationsapparat für Blätter, Faser usw.	1720
4. Schüttelapparate	1720
VI. Über die photochemische Versuchsmethodik	1721
1. Allgemeines	1721
2. Das Grotthus-van 't Hoffsche photochemische Absorptionsgesetz	1722
3. Nutzeffekt der Lichtreaktionen und ihre Quantenausbeute	1723
4. Quantenausbeute und Chemismus der Lichtreaktionen	1725
5. Kinetik der Lichtreaktionen (Gesetz von Bunsen-Roscoe und das Additionsprinzip von Plotnikow)	1733

II. Teil:

Lichtfilter	1739
Lichtfilterdefinition	1739
I. Harte und flüssige Lichtfilter	1741
1. Glasfilter	1741
2. Herstellung der Gelatinefilter	1742
3. Metallfolienfilter	1746
4. Flüssigkeitsfilter	1747
5. Gasfarbenfilter	1749
II. Glasfilter von Schott und SOG, ihre Eigenschaften und Handhabung	1749
1. Einleitung	1750
2. Ultraviolettfilter	1751
a) Ultraviolettdurchlässige Filter.	1751
UV-Schwarzglas von SOG	1752
UG ₁ -Filter	1753
UG ₂ -Filter	1755
UG ₃ -Filter	1756
b) Filterkombinationen	1756
c) Ultraviolettdurchlässige Gläser	1757
d) Ultraviolettlöschfilter	1757
Chininsulfat	1757
Nitrite	1757
Cerammoniumsulfat	1757
Aeskulin	1758
Gläser	1758
Sinuvalglas	1758
GG ₂ -Filter	1759
GG ₁ -Filter	1762

	Seite
3. Filter für Wärmestrahlen	1762
1. Wärmelöschfilter	1762
a) Ferroammoniumsulfatfilter	1762
b) H.-A.-Glas von SOG	1763
c) Wärmeschutzglas (Tempax und Ignalglas)	1763
2. Wärmedurchlässigkeitsfilter	1765
a) Jodfilter	1765
b) Filter aus Nigrosin und anderen Farbstoffen	1765
c) Glasfilter	1765
BG ₃	1766
BG ₇	1767
3. Rot-Ultrarot- und Wärmestrahlenfilter	1768
Rubinglas RG ₅	1769
Rotglas RG ₄	1770
Rotglas RG ₃	1771
Rotkombinationsfilter	1772
Grünglas-VG ₃ -Filter	1772
4. Orangegelbe Komplementärfilter	1774
Rotorangeglas RG ₂	1775
Rotorangeglas RG ₁	1775
Orangeglas OG ₃	1776
Orangeglas OG ₂	1777
Orangeglas OG ₁	1778
Dunkelgelbglas GG ₁₁	1779
Grüngelbfilter GG ₁₀	1780
Grüngelbfilter GG ₉	1781
Grüngelbfilter GG ₈	1782
Gelbfilter GG ₇	1783
Gelbfilter GG ₆	1784
Hellgelbfilter GG ₅	1785
Hellgelbfilter GG ₄	1786
Hellgelbfilter GG ₃	1787
5. Grüne selektive Filter	1788
VG ₁	1789
VG ₂	1790
6. Blauviolette Filter	1792
1. Blauglas von SOG	1792
2. Blauviolettglas BG ₄	1793
Blauviolettglas BG ₅	1795
Blauviolettglas BG ₆	1796
Blauviolettglas BG ₁₂	1797
Blauviolettglas BG ₁₃	1798
Blauviolettglas BG ₁₄	1798
Blauviolettglas BG ₂	1799
Blauviolettglas BG ₁	1800
3. Hellblauglas BG ₈	1802
Hellblauglas BG ₉	1803
Hellblauglas BG ₁₀	1805

	Seite
4. Didymglas RG ₁₁	1806
5. Uranglas GG ₁₂	1808
7. Verschiedene Methoden der gleichmäßigen Abschwächung des Lichtes aller Farben	1809
a) Gelatinegraufilter	1809
b) Glasgraufilter	1811
Glasgraufilter NG ₁	1812
Glasgraufilter NG ₇	1812
Grauglas NG ₅	1812
Grauglas NG ₆	1813
Grauglas NG ₂	1814
Grauglas NG ₄	1815
Grauglas NG ₃	1816
c) Drahtnetzgraufilter	1817
d) Röhrenphotometermethode	1818
e) Rotierender Sektor	1820

III. Teil:

Lichtabsorptions- und Lichtenergiemessungen	1822
1. Einleitung	1823
2. Quarzspektrograph von <i>Hilger</i> und seine Handhabung	1823
1. Die Versuchsanordnung	1823
Herstellung von fluorescierenden Uranplatten nach <i>Steubing</i>	1825
Sensibilisierung in Vaseline im äußersten Ultraviolett	1828
2. Die Versuchsmethodik	1828
3. Die Bestimmung der photochemischen Absorption auf spektrophotographischem Wege	1835
4. Andere Verwendbarkeit des Quarzspektrographen	1840
a) Einfluß des spektralzerlegten Lichtes auf leuchtende Bakterien, auf fluorescierende und phosphorescierende Körper und leuchtende Reaktionen, quantitative Bestimmung der Lichtabsorption	1840
b) Rammaneffekt und seine Bedeutung für die chemische und biologische Forschung	1841
5. Quantitative Messungen der Lichtabsorption	1850
a) Das Reflexionsgesetz von <i>Fresnel</i>	1851
b) Das Lichtabsorptionsgesetz von <i>Beer-Lambert</i>	1853
c) Das Spektralphotometer von <i>König-Martens-Grünbaum</i>	1860
1. Allgemeines	1860
2. Die Konstruktion des Spektralphotometers	1862
3. Die Versuchsanordnung	1864
4. Die Berechnung der Versuche. Die Vertauschmethode	1868
5. Die Versuchsbeispiele	1871
d) Die Bestimmung der Lichtabsorptionskonstanten nach der photographischen Methode mit dem Quarzspektrographen	1875
6. Kolorimetrie	1881
a) Allgemeines	1881

	Seite
b) Polarisationskolorimeter von <i>Krüss</i>	1884
1. Seine Konstruktion	1884
2. Bestimmung der <i>Schwarzschild'schen</i> Konstante, Lichtpaspapiere, Graufilter, Drahtnetze usw.	1887
3. Die Bestimmung der Transparenz des Lichtpaspapieres nach der Vertauschmethode	1888
4. Bestimmung der <i>Schwarzschild'schen</i> Konstante mit dem Kolorimeter nach der Vertauschmethode	1889
5. Verwendung des <i>Krüsskolorimeters</i> für die Messung des Fluoreszenzlichtes	1892
Fluorometer von <i>Plotnikow</i>	1894
6. Über Herstellung schmaler planparalleler Lichtabsorptionsgefäße . .	1900
7. Messung des Tribolumineszenzlichtes. Triboluminoskop nach <i>Plotnikow</i>	1902
8. Das Problem der Lichtverteilung des absorbierten Lichtes zwischen zwei Körpern in seinem Medium	1903
9. Über die Messung der Lichtenergie im absoluten Maße	1907

Potentiometrische Mikrotitration

bearbeitet von *Dr. Günther Rienäcker*. Freiburg i. Br.

I. Einleitung	1913
II. Theorie der potentiometrischen Endpunktsindikation	1914
III. Theorie der potentiometrischen Endpunktsbestimmung bei Mikrotitrationen	1918
IV. Praxis der potentiometrischen Mikrotitration	1921
V. Anwendungen	1929
1. Chlorid	1929
2. Bromid	1930
3. Jodid	1930
4. Titration eines Gemisches der Halogenide	1932
5. Silber	1933
6. Titration der Halogenide und des Silbers in Gegenwart organischer Substanzen	1933
7. Rhodanid	1935
8. Sulfid	1935
9. Hypochlorit und Hypobromit	1936
10. Fluorid	1936
11. Jodthiosulfat	1937
12. Ferrocyanid	1937
13. Eisen	1937
14. Arsen	1940
15. Kupfer	1940
16. Gold	1941
17. Platin	1941
18. Reduzierende Zucker	1942
19. Chinon	1943
20. Hämin, Hämatin, Hämoglobin	1944
21. Säuren, Basen	1944

Pufferung und Puffersysteme

bearbeitet von *Dr. Franz Leuthardt*, Basel.

Zeichen und Abkürzungen	1945
Erster Teil: Theoretische Grundlagen.	1947
I. Allgemeine Formulierung	1947
II. Theorie der Säuren und Basen	1957
III. Aktivitätstheorie der Elektrolyte	1963
IV. Titrationskurven schwacher Säuren und Basen	1970
Zweiter Teil: Anwendungen	1998
I. Approximationsverfahren für numerische Rechnungen	1998
II. Verhalten der Puffergemische bei Verdünnung und bei Zusatz von Neutralsalzen; die Bestimmung der Dissoziationskonstanten	1999
III. Bemerkungen zur Elektrotitration	2021
IV. Die <i>Bjerrumsche</i> Theorie der Ampholyte	2027
V. Die Proteine als Ampholyte	2032
VI. Mehrphasige und biologische Systeme	2045
VII. Einfluß neutraler Stoffe auf Puffersysteme	2056

Registrierung der Wasserstoffionenkonzentration im strömenden Blut

bearbeitet von *Priv.-Doz. Dr. Robert Brinkman*, Groningen.

Anfertigung und Eigenschaften der MnO_2 -Elektrode	2076
Anfertigung und Eigenschaften der Antimonelektrode	2077
Eigenschaften der Antimonelektrode, welche besonders zu beachten sind	2079
Registrierung der E. M. K. des Elektrodensystems mit Röhrenspannungsmesser	2084
Potentialableitung aus strömendem Blute	2089

Die Bestimmung von Gas- und Dampfdrucken

Von *Dr. Hans Fischer* und *Dr. Otto Rebmann*, Berlin-Dahlem.

I. Einleitung	2091
II. Die Bestimmung von Gasdrucken.	2092
1. Allgemeines (Druckmaß, Druckmesser, Druckablesung)	2092
2. Die Bestimmung des Luftdruckes	2094
a) Quecksilberbarometer	2094
b) Aneroidbarometer	3097
c) Barographen	2098
3. Die Messung von Gasdrucken unterhalb 1 Atmosphäre	2099
a) Offenes Hebermanometer	2099
Manometerflüssigkeiten	2100
b) Geschlossenes Hebermanometer	2103
c) Sonstige Manometerformen	2107
d) Spezialmanometer zur Messung von kleinen Drucken	2110
e) <i>McLeod</i> -Manometer	2112
f) Druckmessungen im Hochvakuum	2120
g) Glas- und Quarzspiralsmanometer.	2122

	Seite
4. Die Messung von Gasdrücken oberhalb einer Atmosphäre	2124
a) Kompressionsmanometer	2125
b) Druckwaage	2126
c) Federmanometer	2127
5. Die Messung von Druckunterschieden	2129
III. Strömungsmanometer	2132
1. Differentialströmungsmanometer	2134
a) Strömungsmesser nach <i>Normann</i>	2134
b) Strömungsmesser nach <i>Riesenfeld</i>	2135
c) Strömungsmesser nach <i>Ubbelohde</i> und <i>Hofsäss</i>	2136
Ablesung	2138
Manometerflüssigkeit	2138
Messung einer anderen Gasart	2139
Temperaturkorrektur	2141
Eichung	2142
d) Strömungsmanometer nach <i>Peattie</i> und <i>Brady</i>	2145
2. Rotamesser	2147
Messen einer anderen Gasart	2148
Temperaturkorrektur	2149
IV. Dampfdruckmessung	2151
a) Statische Methoden der Dampfdruckbestimmung	2154
1. Methode von <i>Dalton</i>	2155
2. Tensimeter	2157
Tensimeter von <i>Frowein</i>	2157
Tensimeter nach <i>Schottky</i>	2158
Messung von Dampfdruck über einer Atmosphäre	2160
b) Dynamische Methoden der Dampfdruckbestimmung	2161
c) Methode zur Bestimmung kleiner Partialdrucke nach <i>von Halban</i> und <i>Siedentopf</i>	2170

Methodik der Gewebselastometrie und der H-Ionenmessung am lebenden Organismus.

Von **Heinrich Schade** und **Karl Mayr**, Kiel.

(Mit 13 Abbildungen.)

I. Die Gewebselastometrie nach H. Schade.

In allen Körpergeweben besteht die Grundmasse aus Kolloiden. Nur beim Zustand der „Eukolloidität“¹⁾ ist für das Protoplasma der Zellen, ebenso aber auch für die oft großen Massen des zwischen den Zellen lagernden Paraplasmas ein normales Funktionieren gewährleistet. Alle Abweichungen des Kolloidverhaltens schaffen sich aber dem Prinzip nach auch in Änderungen auf dem Gebiet der physikalischen Eigenschaften Ausdruck: Solche von den Kolloidzustandsänderungen abhängige Eigenschaften sind vor allem die *Elastizität*, die *Härte* und die *Festigkeit*. Diese Eigenschaften kommen nicht nur den einfachen und unbelebten Gallerten zu; auch die Masse eines lebenden Gewebes, und sei der Aufbau im einzelnen noch so kompliziert, findet als Ganzes in eben diesen Eigenschaften eine Charakterisierung. Wenn die Körpergewebe sich in jenem der vollen Gesundheit entsprechenden Zustand, d. h. in Eukolloidität befinden, so hat dies nach der physikalischen Seite hin gesetzmäßig darin seinen Ausdruck, daß auch die genannten mechanischen Gewebeeigenschaften eine innerhalb enger Grenzen fixierte Normaleinstellung besitzen. Dem Zustand der Eukolloidität entspricht im physikalischen Verhalten des Gewebsganzen z. B. ein solcher Grad von Elastizität und Festigkeit, daß er, im Maß der physiologisch vorkommenden Beanspruchungen gesehen, als vollkommen zu bezeichnen ist. Bei Krankheit tritt zugleich mit der Dyskolloidität auch ein geändertes Verhalten der physikalischen Gewebsbeschaffenheit auf.

¹⁾ Vgl. *H. Schade*: Die physikalische Chemie in der inneren Medizin. 3. Aufl. 1923 oder *H. Schade*: Münch. med. Wochenschr. 1921. S. 144 bis 146.

Zur Messung der physikalischen Eigenschaften des lebenden Gewebes steht — in Verfeinerung und Objektivierung der Ergebnisse der Palpation — die Elastometrie (*Schade*) zur Verfügung.

Prinzip des Apparates und der Messung.

Die Messung selbst ist eine instrumentelle Reproduzierung der manuellen Palpation: Ein Metallstempel wird durch ein Gewicht gegen das Hautbindegewebe des zu untersuchenden Körperteiles vorgedrängt und nach bestimmten Zeiten der Tiefenstand des Stempels im Körpergewebe zahlenmäßig

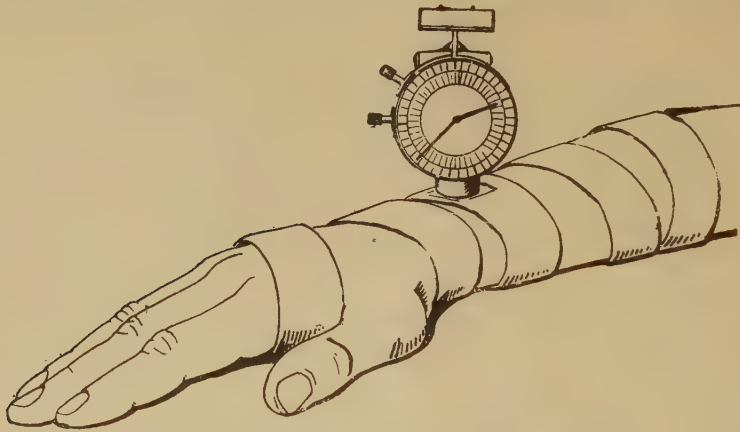


Fig. 887. Gewebselastometer nach H. Schade.

bestimmt. Wird nun die Gewichtsbelastung entfernt, so kann der Stempel vom Körpergewebe wieder gehoben werden, und er geht nach einer im physiologischen Bereich gewählten Belastung beim Vorhandensein von normaler Elastizität in spätestens zwei Minuten auf seinen Ursprungszustand zurück. Ist dagegen die Elastizität des Gewebes verringert, so gibt die Größe der nach zwei Minuten noch verbliebenen Abweichung das Maß für die vorhandene Elastizitätsschädigung.

Das *Schadesche* Gewebselastometer (Fig. 887)¹⁾ — zur Messung an jeder beliebigen Stelle des Körpers geeignet — wird auf ein langes, biegsames Bleiband aufgeschraubt. Der Apparat selbst trägt oben einen Aufsatz; wenn dieser belastet wird, überträgt sich der Druck durch den Meßtaster (an der Unterfläche des Apparates herausragend) auf die Haut. Die Höhenverschiebungen

¹⁾ Münch. med. Wochenschr. 1926. Nr. 53, S. 2241 bis 2246; 1927. Nr. 4, S. 157.

des Meßtasters sowie eines zweiten unbelasteten Kontrolltasters werden durch Zahnradübertragung auf zwei rotierende Zeiger in stark vergrößertem Maßstab übermittelt und an zwei Skalen abgelesen. Beide Skalen sind durch seitliche Schrauben beliebig drehbar, so daß es leicht ist, die Anfangsstellungen beider Taster bzw. Zeiger vor Belastung mit den Nullpunkten der Skalen zur Deckung zu bringen. Eine aufklappbare gekreuzte Wasserwaage dient dazu, einen genau senkrechten Stand der Apparatur herbeizuführen und während der Messung laufend zu kontrollieren.

Ausführung der Messung.

Mit dem Apparat läßt sich sowohl die Elastizität als auch die Festigkeit und vielleicht auch die Härte von Geweben in Zahlenwerten bestimmter Art, brauchbar für die klinische Vergleichung, messen.

A. Messung der Elastizität des Gewebes.

(Elastizität = Befähigung, eine aufgezwungene Formveränderung wieder zum Ausgleich zu bringen.)

Man unterscheidet vollkommene und unvollkommene Elastizität. Der Grad der Unvollkommenheit wird in dem Betrag von „Elastizitätsverlusten“ gemessen.

Die Beschreibung der Messung wird ausgehen müssen von dem Zustand, in dem das Elastometer mit seinen Zubehörteilen gebrauchsfertig geliefert wird. Zunächst ist die Elastometeruhr in das Schraubengewinde, welches sich an einem langen und biegsamen Bleiband befindet, einzusetzen. Das so armierte Elastometer wird, wie es die Figur zeigt, durch Umwickeln des Bleibandes über der zu untersuchenden Körperstelle befestigt, wobei sorgfältig auf die Vermeidung von Schnürung zu achten ist. Die Fußteile des Elastometers müssen freistehend bleiben, sie dürfen der Hautoberfläche nicht angepreßt sein. Eine weitere Aufmerksamkeit erfordert die genau senkrechte Aufstellung der Uhr: zwei gekreuzte Libellen erleichtern diese Aufgabe¹⁾ und ermöglichen während der Messung eine dauernde Kontrolle. Nachdem die Uhr in der richtigen Stellung sicher fixiert ist, hat man durch Verschiebung der Zifferblätter mit Hilfe der seitlich am Gehäuse befindlichen zwei Schrauben zu bewirken, daß beide Zeiger auf ihren Nullwert gerichtet sind. Der längere Zeiger gibt in stark vergrößertem Maßstab auf dem ihm zugehörigen äußeren Zifferblatt die jeweilige Stellung bzw. Verschiebung des eigentlichen

¹⁾ Die Fixierung des zu untersuchenden Körperteiles in der gewünschten Lage geschieht am besten durch Unterlegen eines geeignet zusammengeschobenen nicht zu weichen Stoffes (Handtuch oder dgl.).

Tasterstempels an; solange dieser Taster noch unbelastet ist, stellt er sich genau auf Hautoberfläche ein; dieser Tasterstand wird an der Uhr als Nullwert eingestellt. Der zweite kürzere Zeiger funktioniert als Kontrolltaster, welcher mit einer ringförmigen Stempelplatte der Haut aufliegt und die Aufgabe hat, zur Feststellung der Ruhe bzw. zur Registrierung der Verschiebung des zu untersuchenden Körperteiles während der Messung zu dienen; auch hier ist es zweckmäßig, den Tasterstand bei der Ruhe mit einem Nullwert auf der Uhr, wie oben angegeben, in Übereinstimmung zu bringen. Nach diesen Vorbereitungen, die in der praktischen Ausführung nur wenige Minuten in Anspruch nehmen, kann sofort die Messung beginnen. Es wird ein Gewicht von gewünschter Größe (ein Gewichtsatz von geeigneter Abstufung liegt der Apparatur bei) sorgfältig, d. h. ohne daß dabei eine Erschütterung erfolgt, auf die oberhalb der Uhr befindliche Platte aufgelegt und nach genau zwei Minuten der Stand beider Zeiger abgelesen. Mit Ablauf der zwei Minuten wird sofort das Gewicht entfernt und sodann nach Ablauf von nochmals genau zwei Minuten die Ablesung wiederholt. Hiermit ist bereits die Einzelmessung beendet. Es ist im allgemeinen nicht ratsam, unmittelbar hinterher dieselbe Körperstelle noch zu einer zweiten Messung zu verwenden, da auch beim menschlichen Körpergewebe die sogenannte „elastische Nachwirkung“, zumal in den Fällen der stärker ausgeprägten elastischen Insuffizienz, zur Geltung kommt. Die weiteren Messungen haben zweckmäßig an neuer Stelle zu geschehen. Ein in gewisser Art bevorzugter Punkt für die Messung ist die „dorsale Handgelenkgrube“ (d. h. die leicht aufzufindende Lücke zwischen den Sehnen des *Musculus extensor carpi radialis* einerseits und des *Musculus extensor digitorum communis* und *Musculus extensor pollicis longus* andererseits), da hier die Hautbindegewebsmasse allein, ohne untergelagerte Muskeln, auf fester Unterlage gemessen werden kann. Doch ist auch sonst überall am Körper, speziell auch über den Muskelgebieten¹⁾, die Elastizitätsprüfung leicht und gut ausführbar. Bei allen Messungen in der Gegend von Gelenken ist die Lagerung des Gliedes so vorzunehmen, wie sie der „Mittellage“ des Gelenkes entspricht; nur wenn die Extragrade der Gewebsspannung ausgeschaltet sind, wird man Resultate, die als Norm gelten können, erhalten. Die Gesamtzeit jeder Einzelmessung wird kaum mehr als zehn Minuten betragen.

Die Auswertung der am Elastometer abgelesenen Zahlen ist recht einfach. „Vollkommenheit“

¹⁾ Allem Anschein nach ist die gesunde Muskulatur in der Elastizität dem Bindegewebe erheblich überlegen. E.V.-Werte, welche auf die Muskulatur zu beziehen wären, haben wir bislang bei unseren Messungen nicht beobachten können.

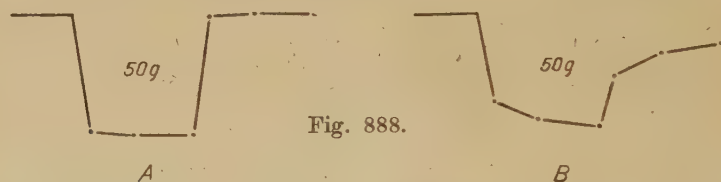
der Elastizität für die gewählte Belastung ist dann vorhanden, wenn der Zeiger zwei Minuten nach der Entlastung genau auf den Nullstand zurückgekehrt ist. Ein Defizit bei dieser Rückkehr zeigt, sofern nicht der Kontrollzeiger gleichfalls eine Verschiebung aufweist, einen Mangel der Elastizität an. Es ist zweckmäßig, die Größe der verbleibenden „Restdeformierung“ zu der Größe der „Gesamtdeformierung“ (d. h. zu der am Schluß der ersten zwei Minuten abgelesenen Zahl) in prozentische Beziehung zu setzen. Ein Beispiel, bei dem zugleich die Verschiebung des Kontrolltasters (hier, wie oftmals, bedingt durch eine Senkung der Gesamtoberfläche der Haut zufolge des Tieferückens der untergelagerten Fascie durch den gewichtsbelasteten messenden Taster) mitberücksichtigt wird, möge die Auswertung der jedesmal nach zwei Minuten abgelesenen Zahlen erläutern:

	Taster stand	Kontrolltaster stand
Vorher.	0	0
Nach zwei Minuten der Belastung (50 g)	11	1
Nach zwei Minuten der Wiederentlastung	3	1

Diese Zahlen besagen, daß die Belastung in zwei Minuten den Taster um $11 - 1 = 10$ Streckenteilen in das Gewebe hat einsinken lassen („Gesamtdeformierung“). Bei der Wiederentlastung sind nach zwei Minuten noch $3 - 1 = 2$ Streckenteile als „Restdeformierung“ im Gewebe verblieben. Diese Restdeformierung = 2 ergibt im Verhältnis zur Gesamtdeformierung = 10 einen „Elastizitätsverlust“ (EV.) von 20 %. Die Zeit von 2×2 Minuten in unmittelbarer Aufeinanderfolge ist von uns als kürzeste und doch noch sicher ausreichende Frist ausprobiert. Änderungen der Zeiten im Versuch haben notwendig auch geänderte Zahlen zur Folge. Um zu einem einheitlichen Material von klinischem Vergleichswert zu gelangen, ist die Einhaltung immer der gleichen Zeitverhältnisse unbedingt erforderlich. Wenn man allgemein für die übliche Form der Elastizitätsprüfung die hier vorgeschlagenen Zeiten wählt, wird bei der Formulierung des Resultates der Elastizitätsmessung die Angabe für die Dauer der Be- und Entlastung überhaupt in Fortfall kommen können. Es ist aber notwendig, daß jede Angabe einer Elastizitätsmessung durch eine Kennzeichnung der Größe der einwirkenden Kraft ergänzt wird. Für die Größe dieser Kraft ist maßgebend das aufgelegte Gewicht und daneben eine Reihe von Besonderheiten der Apparatur wie die Größe der Tastergrundfläche ($= 25 \text{ mm}^2$), die Form derselben (Wölbungsart, Randschärfe usw.), das Tastereigengewicht und der (minimal gehaltene) Betrag der Reibung im Apparat. Es ist bei der Herstellung dafür gesorgt, daß bei den sämtlichen Apparaten diese

Besonderheiten genau gleich sind. Durch diese völlige Übereinstimmung der Einzelapparate ist die Notwendigkeit einer Mitberücksichtigung der Apparatenkonstanten vermieden: Die einfache Nennung des belastenden Gewichtes wird für die praktischen Ziele der klinischen Elastometrie vollauf genügen¹⁾. Das Resultat einer Elastizitätsmessung wie oben wird demnach etwa in die Form zu fassen sein: Elastizitätsmessung (rechte Handgrube) = EV. 20% (50 g).

Für manche Zwecke ist es nützlich, eine graphische Darstellung der Gewebselastizität zu wählen. Hierzu sind mindestens sechs Ablesungen erforderlich. Wieder empfiehlt sich, um die Resultate überhaupt vergleichbar zu gestalten, die strenge Einhaltung ganz bestimmter Zeiten für die Ablesungen: Zur Gewinnung der Hauptpunkte der Kurven sind bei



Vollkommene Elastizität bei gesundem Gewebe.

Elastizitätsverlust von 31% am Beispiel eines Ödems.

unserer Methodik die Ablesungen bei 15 Sekunden, 1 Minute und 2 Minuten entscheidend. Zwei Beispiele graphischer Darstellung seien hier im Bilde wiedergegeben, um an ihnen den Unterschied des Gewebsverhaltens bei „vollkommener Elastizität“ und bei einem „Elastizitätsverlust“ zu zeigen (Fig. 888).

Bei jeder Methodik ist die Kenntnis der Fehlerbreite wichtig. Die Abweichungen der elastometrischen Resultate, die man im Falle vollkommener Elastizität an demselben Gewebsort bei Versuchswiederholung findet, pflegen im Höchstwert nicht über 5% EV. hinauszugehen. Es liegt im Wesen der Elastizität begründet, daß die Unsicherheit der Messung zunimmt mit der Annäherung an den Nullwert der Einstellung, da dann auch die wirksamen Kräfte sich ihrem Nullwert nähern. Die hieraus resultierenden Fehler werden aber sicher vermieden, wenn man die ersten zwei Streckenteilchen der Uhr bzw. alle EV.-Werte bis 10% als „Unsicherheitsbereich der Messungen“ anspricht und nur

¹⁾ Materialkonstanten im physikalischen Sinne zu gewinnen, ist für eine Elastometrie am Lebenden völlig ausgeschlossen. Dafür ist das untersuchte Material, die Haut mit ihren untergelagerten Geweben, von Ort zu Ort und von Fall zu Fall viel zu sehr verschieden.

die darüber hinausgehenden Werte (dann aber ohne Abzug) als zuverlässige Elastizitätsverluste nimmt. An Gewebssorten, welche sich bei der Messung als elastisch insuffizient erwiesen haben, ist noch auf lange Zeit eine Gleichheit des Resultates bei der Messungswiederholung verhindert, da die beim Versuch gesetzten Änderungen im Gewebe erst langsam abklingend sich ausgleichen. Wünscht man bei solcher Insuffizienzmessung eine Kontrolle der Apparatur, so muß man an geeignet konzentrierten Gelatinegallerten messen, wo man die volle Garantie derselben Materialbeschaffenheit für verschiedene Orte hat. Man kann aber behelfsweise auch am Gewebe des Lebenden dicht nebeneinander (etwa 1 bis 2 cm Entfernung) die Messungen wiederholen; es ist erstaunlich zu sehen, wie nahe zumeist selbst hierbei die Resultate der Elastizitätsmessungen in den EV.-Prozenten zusammengehen. (Vgl. hierzu auch die Messungsergebnisse zu Fig. 889.)

Um die Gewebe des Menschen auf ein Vorkommen von Elastizitätsverlusten zu prüfen, wird man gut tun, als Standardbelastung 50 g (wirkend auf einer Tastergrundfläche von 25 mm²) zu wählen. Bei diesem Gewicht ist einerseits die Sicherheit gegeben, daß ein normales Gewebe die Prüfung mit „vollkommener Elastizität“ beantwortet, und andererseits ist diese Belastung groß genug, um in erster Orientierung über das Vorhandensein bzw. Nichtvorhandensein von Störungen der Gewebselastizität Aufschluß zu geben. Nur bei einem kleinen Teil selbst der völlig gesunden Fälle wird man die Idealkurve absoluter Elastizität zu erwarten haben, wie sie durch die momentane Erreichung der End-einsinktiefen und durch das ebenfalls momentane Zurückkehren zum Nulleinstand (vgl. Fig. 888 A) charakterisiert ist. In diesen Fällen sind sowohl während der Belastung als auch während der Entlastung die Ablesungswerte vom Schluß der ersten und der zweiten Minute völlig gleich. Bei der weitaus größeren Mehrzahl der Messungen ist diesem ideal-elastischen Verhalten in mehr oder minder deutlicher Ausprägung ein komplizierender Vorgang überlagert, welcher in der Belastungsphase über die erste Minute hinaus ein weiteres Einsinken und in der Entlastungsphase ähnlich auch eine verzögerte Rückkehr mit sich bringt. Diese Erscheinung ist auch bei anorganischem Material bekannt, sie wird von der Physik als „Fließen“ bezeichnet. Die Größe des Fließens hat bei unserer Messungsart ein Maß in der Größe der EV.-Werte, ist aber auch bei EV. = 0 noch faßbar¹⁾ in der Differenz der Ablesungen von erster zu zweiter Minute während der Belastungsphase. Wie

¹⁾ Für den Grenzfall EV. = 0 wird dann ungefähr das erfaßt, was die Physik „elastische Nachwirkung“ nennt, während unsere EV.-Werte dem „bleibenden Elastizitätsverlust“ der Physiker etwa entsprechen. Die scharfe Abgrenzung der beiden Begriffe ist an sich schon schwierig, für unsere Messungen jedenfalls undurchführbar.

die bei den Elastizitätsmessungen hervortretenden Unterschiede zeigen, ist der „Fließungsgrad“ der lebenden Gewebe recht verschieden. Nach dem Fließungsgrad (Belastung 50 g) lassen sich drei Stufen des Gewebsverhaltens beim Menschen unterscheiden:

1. Fließung fehlt völlig: trockene Gewebe, ziemlich selten.
2. Fließung minimal (ein bis zwei Streckenteile der Elastometerskala betragend): normales Gewebsverhalten.
3. Fließung stark: pathologische Störung im Gewebe.

Im lebenden Gewebe des Menschen sind zumindest zwei verschiedene Prozesse für das Zustandekommen des „Fließens“ in Betracht zu ziehen. Ein „Fließen durch Abpressung“ von Gewebswasser nach den benachbart gelegenen Gewebsteilen hin wird neben einem „Fließen durch Dehnung“ (einem in der Physik üblichen Begriff zur Kennzeichnung der jenseits der absoluten Elastizitätsgrenze im festen Material auftretenden Teilchenverschiebungen) zu berücksichtigen sein.

Es ist wichtig, diese beiden Vorgangsarten differentialdiagnostisch möglichst trennen zu können. Auf den folgenden Wegen wird man, soweit sich nach unseren bisherigen Erfahrungen beurteilen läßt, hier am besten weiterkommen:

a) Durch Prüfungsverschiebung zu kleinerer Belastung (Diagnose der Beteiligung von Ödem):

Wenn im Standardversuch (50 g) als Ausdruck eines starken „Fließens“ ein Elastizitätsverlust des Gewebes festgestellt ist, so prüfe man, ob der Elastizitätsverlust bis herab zu kleinsten Belastungen (20, 10 und 5 g) nachweisbar bleibt. Ist dies der Fall, so verliert die Zurückführung auf eine Kolloidüberdehnung (= Fließen durch Dehnung) an Wahrscheinlichkeit, und man wird mit gutem Grunde sich dahin aussprechen dürfen, daß immerhin ein „Fließen durch Abpressung“ beteiligt ist. Ein derart nachgewiesenes „Fließen durch Abpressung“ bedeutet klinisch zumeist eine Überladung mit Gewebswasser, mithin eine pathologische Abweichung im Sinne Ödem. Die Elastometrie mit Zuhilfenahme dieser Ergänzungsprüfung vermag sonach nicht nur zur Feststellung eines Elastizitätsverlustes weit jenseits der Palpationsgrenze zu führen, sie eröffnet vielmehr zudem noch die Möglichkeit zu entscheiden, ob für den aufgefundenen Elastizitätsverlust eine Gewebswasserüberladung im Sinne eines abpreßbaren Ödems beteiligt ist. Ein Beispiel unserer Messungen möge diese Sonderart des Fließungsverhaltens an dem Falle eines ausgeprägten Ödems belegen, zugleich aber auch die Arbeitsweise des Prüfens (Belastungszeit von 4 Minuten) näher zeigen:

Nachweis der Ödemnatur eines aufgefundenen Elastizitätsverlustes (50 g).

	Taster	Kontroll-taster	Messungs-wert	Fließungsgrad (Differenz zwischen Messungswert bei 1. und 4. Minutenschluß)
Anfangsstand	0	0	0	Absolute Differenz: 4
20 g Belastung: 1 Min.	22·5	6	16·5	Prozentischer Wert:
4 „	26·5	6	20·5	4: 20·5 = 19 %
Anfangsstand	0	0	0	Absolute Differenz: 3
10 g Belastung: 1 Min.	13	4	9	Prozentischer Wert:
4 „	17	5	12	3: 12 = 25 %
Anfangsstand	0	0	0	Absolute Differenz: 1·5
5 g Belastung: 1 Min.	5	1	4	Prozentischer Wert:
4 „	6·5	1	5·5	1·5: 5·5 = 27 %

Diese drei Messungen sind an drei verschiedenen Stellen (je 3 cm Abstand) der Vorderfläche eines Unterschenkels an- gestellt. Gleichwohl stimmen derart verschieden entnommene Werte oftmals mit einer geradezu erstaunlichen Annäherung untereinander überein. Auch in diesem Falle lassen sich sowohl die Einsinktiefen nach einer Minute als auch die Werte des Weiter- sinkens durch Fließung nach vier Minuten der Belastung zu einer einheitlichen Kurvenzeichnung, wie die Fig. 889 zeigen möge, zusammenfügen:

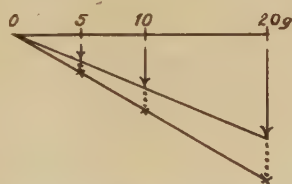


Fig. 889. Elastizitätsprüfung bei kleinster Belastung. Starke Fließung (.....), die bis zu kleinsten Gewichten fortbesteht = Beweis für Ödem.

b) Durch Prüfungsverschiebung zu größerer Belastung (Diagnose der Beteiligung von Kolloidschädigung):

Wofern der Elastizitätsverlust nur erst auftritt, wenn man von der Standardbelastung (50 g) zu den höheren Belastungen (75 g, 100 g usw.) übergeht, so wird man schließen dürfen, daß er seine wesentliche Ursache in einem „Fließen durch Dehnung“ hat, daß er mithin auf einer irgendwie herbeigeführten Kolloid- schädigung der elastischen Gewebsanteile beruht. Charakteristisch

für diese Arten der Störung gegenüber dem Elastizitätsverlust durch Ödem ist das Gebundensein der Elastizitätsverluste an die großen Gewichtsbelastungen, wie es an einem ausgeprägten Beispiel mit den Kurven der Fig. 890 belegt sei.

c) *Durch Prüfung auf Gegendruckabnahme des Gewebes (starke Gewebsgegendruckabnahme = Symptom des Ödems):*

Als Gewebsgegendruck wird die Kraft bezeichnet, welche das Gewebe dem Eindringen eines Körpers (Elastometertasters) entgegensetzt. Bei vollkommener Elastizität erhält sich der Gegendruck des Gewebes auf der ihm zukommenden Höhe konstant; mit Zeigerruhe am Elastometer befinden sich die beiden wirkenden Kräfte, der Druck des Elastometertasters und der Gegendruck des Gewebes, im statischen Gleichgewicht. Bei einem „Fließen“ im Gewebe aber wird der Gegendruck des Gewebes verringert, der Elastometertaster



Fig. 890. Gebundensein der Elastizitätsverluste an die großen Gewichte = Insuffizienz des Gewebekolloids.

stellt dann durch entsprechend tieferes Vordringen stets das Gleichgewicht der Kräfte wieder her. Die Gegendruckabnahme des Gewebes zeigt sich dabei am deutlichsten, wenn man den eindrückenden Körper schnell entfernt: Die im Gewebe nachbleibende „Delle“ ist schon seit langem klinisch der Beweis für Ödem. Es gilt, die Untersuchung dieser Erscheinung quantitativ zu gestalten und mit Hilfe des Elastometers auch auf die jenseits der Palpationsgrenze gelegenen Elastizitätsverluste anwendbar zu machen. Die Messung der Abnahme des Gewebsgegendruckes bei „starkem Fließen“ wird durch das Elastometer bei der folgenden Arbeitsart ermöglicht¹⁾. Die Untersuchung beginne, wie die übliche Elastizitätsmessung, mit der Standardbelastung 50 g; nach Ablauf von genau

¹⁾ In der Physik ist zur Messung der Abnahme des Gegendruckes die Bestimmung der sogenannten „Relaxationszeit“ üblich, d. h. der Zeit, die nötig ist, damit die bei einer gewissen Belastung gegebene Spannung auf $\frac{1}{e}$ (e = Grundzahl des natürlichen Logarithmus = 2.718) herabsinkt. Das Elastometer unserer ersten Konstruktionsart (Schade: Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 11. 383 [1912]) war zur Messung der Relaxationszeit gut geeignet. Für die ärztliche Praxis aber halten wir (aus ebendort S. 385 angegebenen Gründen) die jetzt neu vorgeschlagene Abartung der Methode für besser geeignet.

zwei bzw. (um die Gewebsdruckabnahme stärker in die Erscheinung treten zu lassen) vier Minuten wird das belastende Gewicht¹⁾ fortlaufend genau alle halbe Minuten um je 5 g verringert, und man beobachtet dabei den Stand der Zeiger zur Feststellung desjenigen Restgewichtes, welches noch gerade imstande ist, bei einer Einwirkungszeit von einer halben Minute die ursprüngliche Einsinktiefe, wie sie bei 50 g gegeben war, zu erhalten. In der Differenz (50 g minus Restgewicht) ist sodann ein — für die gleichen Versuchsbedingungen vergleichbarer — zahlenmäßiger Ausdruck für die Gegendruckabnahme des Gewebes gefunden. Auch hier sei ein Messungsbeispiel (*F. E. Kluge*) in Protokoll und Kurve, vergleichend für Normalgewebe und Ödem, beigelegt: Gewebsgegendruck am Normalgewebe bei 50 g nicht abnehmend; bei Ödemgewebe dagegen noch bleibender Einstand bis herab zu 30 g, d. h. Gewebsgegendruck von 50 g auf 30 g, d. h. um 40 % gesunken.

Beispiel der Prüfung auf Gegendruckabnahme
bei Normalgewebe und bei Ödem.

	Normalgewebe (Einsinktiefe)	Oedemgewebe (Einsinktiefe)
Anfangsstand	0	0
Belastung 50 g nach $\frac{1}{4}$ Min. . .	19	15
„ 2 „ . .	20	20
Entlastung um je 5 g		
Restgewicht 45 g nach $\frac{1}{2}$ Min.	19 = 95 %	20
40 „ „ „ „	17.5 = 87.5 %	20
35 „ „ „ „	19 = 95 %	20
30 „ „ „ „	16 = 80 %	20
25 „ „ „ „	14.5 = 72.5 %	19 = 95 %
0 „ „ „ „	0 = 0 %	7 = 35 %

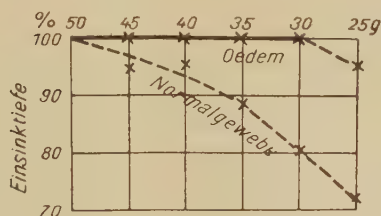


Fig. 891. Kurvenbild des Gewebsgegendruckes von Normalgewebe und Ödemgewebe bei stufenweiser Gewichtsentlastung.

¹⁾ Ein Spezialsatz von Gewichten, besonders für diesen Versuch geeignet, wird auf Wunsch dem Elastometer beigelegt.

B. Messung der Festigkeit des Gewebes.

(Festigkeit = Widerstandsgröße gegen mechanische Kräfte, bezogen auf den Effekt: Zerreißung.)

Zerreißung ist völlige Trennung der Teile. Bei dehnbaren Körpern geht der Zerreißung des Ganzen ein längeres Stadium der zunehmenden Verschiebung der Teilchen im Innern der Masse voraus, wobei schließlich — die Zerreißung des Ganzen vorbereitend — zahlreiche kleinste Einzelrisse in der Masse entstehen. Das Zerreißen bei dehnbaren Körpern ist demnach ein über merkliche Zeit sich erstreckender Prozeß. Wenn man für die Prüfung der Körpergewebe den Beginn des Zerreißens da ansetzt, wo zuerst eine Irreversibilität der Verschiebungen „sicher meßbar“¹⁾ auftritt, so geht der Begriff der Gewebefestigkeit in den der Elastizitätsgrenze über, und es wird das Elastometer zum geeigneten Instrument auch der Festigkeitsmessung.

Die Ausführung dieser Messungen ist leicht. Um die Elastizitätsgrenze eines Gewebes zu bestimmen, braucht man nur die einfache Elastizitätsmessung vergleichend bei verschiedenen Belastungen durchzuführen. Es empfiehlt sich wieder, von der Standardbelastung (50 g) den Ausgang zu nehmen, um von hier aus zu entscheiden, welche Gewichte für die weitere Untersuchung zu wählen sind. Ist bei 50 g noch vollkommene Elastizität gefunden, so wird man mit den Gewichten nach aufwärts gehen müssen (75, 100 g usw.), bis man im Versuch die Elastizitätsgrenze erreicht, bzw. eben überschreitet. Tritt dagegen — wie bei pathologischen Verhältnissen häufig — schon bei der 50-g-Messung ein Elastizitätsverlust auf, so hat man nach der entgegengesetzten Richtung die Elastizitätsgrenze zu suchen. Für die Verfolgung von Krankheitsschwankungen oder von therapeutischen Krankheitsbeeinflussungen ist der Bereich gerade eben jenseits der Elastizitätsgrenze das lohnendste Feld.

C. Messung der Härte bzw. Weichheit des Gewebes.

(Härte und Weichheit sind reziprok zueinander; Härte = Widerstandsgröße gegen mechanische Kräfte, bezogen auf den Effekt: Formänderung.)

Theoretisch erhielte man ein Maß der Härte, wenn die Einsinktiefe bei kleinster Belastung (5 oder 10 g) zu der am Messungsort vorhandenen Gesamttiefe in prozentische Beziehung gesetzt würde.

¹⁾ „Sicher meßbar“ bedeutet beim Elastometer, daß (vgl. weiter vorn) die ersten zwei Streckenteilchen der Uhr, bzw. die EV.-Werte bis 10% außer Ansatz bleiben. Mit solchem Abzug ist aber bereits mehr als reichlich die noch normal zur Elastizität zugehörnde „elastische Nachwirkung“ des Gewebes ausgeschaltet.

Die Gewebstiefe am Lebenden aber ist unblutig nicht zu bestimmen; zudem wäre bei diesem anatomischen Tiefenmaß die starke Härteverschiedenheit der sich überlagernden Einzelgewebsschichten noch ohne Berücksichtigung geblieben. Wir haben daher versucht, die anatomische Gewebstiefe durch einen funktionellen Bezugswert, durch die bei stärkstem Druck überhaupt erreichbare Einsinktiefe, zu ersetzen. Ein Äquivalent dieses Bezugswertes läßt sich leicht mit Hilfe des Elastometers gewinnen: Man braucht nur im direkten Anschluß an eine Erstmessung kleinster Belastung an demselben Ort eine zweite Messung mit sehr großem Gewicht (z. B. stets 500 g, hier Momentablesung zweckmäßig) vorzunehmen. Wir haben solche Messungen der Gewebshärte wiederholt ausgeführt; doch halten wir unsere Erfahrung noch nicht für ausreichend, um ein Urteil über Bewährung in der Praxis abzugeben.

Mit den vorstehenden Ausführungen ist das, was sich mit dem Gewebselastometer bei der Messung am Lebenden erreichen läßt, wie mit Richtlinien nach dem Stande unserer bisherigen Erfahrungen gekennzeichnet. Zum weiteren Ausbau der Gebiete ist Mitarbeiterschaft in möglichst großer Zahl dringend erwünscht. Wie eine jede Methode will auch die Elastometrie durch Übung erlernt sein; aber sie ist relativ leicht zu erlernen. Noch eines verdient, daß man es gleich zu Beginn der Entwicklung mit größter Klarheit sagt: Ein jedes Erfassen von physikalischen Eigenschaften in Zahlenwerten ist an eine mehr oder minder willkürliche Festlegung bestimmt einzuhaltender Prüfungsbedingungen gebunden. Nur bei Beobachtung stets derselben Bedingungen für Apparatur und Methodik ist eine Vergleichbarkeit der Resultate gesichert. Die klinische Elastometrie wird nur dann vor dem Zustand größter allgemeiner Verwirrung bewahrt bleiben, wenn Einigkeit über die Prüfungsbedingungen besteht und ein jeder Mitarbeiter bestrebt sein wird, durch Vermeidung entbehrlicher Änderungen an Apparatur und Methodik den Vergleichswert der Resultate zu schützen.

Die vorbeschriebene klinische Elastometrie ist in erster Linie auf Messung der physikalischen Eigenschaften des peripheren Hautbindegewebsmantels eingestellt. Über die dem Hautbindegewebe untergelagerten Muskelmassen kann mit unserer Apparatur kein gesonderter Aufschluß erhalten werden; vielleicht ist zu hoffen, daß hier die andernorts behandelte Apparatur von *Gildemeister*¹⁾ oder das Myotonometer bzw. Sklerometer von *Mangold*²⁾ den Anfang eines auch klinischen Fortschrittes bringen werden.

¹⁾ *M. Gildemeister*: Zeitschr. f. Biol. **63**. 175, 183 (1914).

²⁾ *E. Mangold* (Die Muskelhärte): Deutsche med. Wochenschr. **1923**. Nr. 24; vgl. hierzu *Trendtel*: Jahrb. d. Kinderhkl. **112**. 336 (1926).

Als aussichtsreichste und wichtigste Anwendungsgebiete der Elastometrie am Lebenden lassen sich heute etwa die folgenden nennen:

1. Messung der Ödeme der Herz- und Nierenkranken, speziell zwecks Frühdiagnose des beginnenden Ödems und ähnlich auch zwecks Spätverfolgung des Ödems beim letzten Abklingen, d. h. beidemale während Zeiten, wo für die Palpation keine Möglichkeit des Ödemnachweises besteht (*Schade*¹).

2. Die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften des Hautbindegewebes bei Allgemeinkrankheiten, speziell Asthenie (*Kluge*²), Chlorose, Schilddrüsendysfunktion, Stoffwechselanomalien (besonders auch bei Kindern und Säuglingen), Nervenlähmungen und Erkrankungen des vegetativen Nervensystems usw. Auch zur Erforschung des Konstitutionsproblems (*Schade*³) ist die Elastometrie sehr zu empfehlen.

3. Die Messung der physikalischen Eigenschaftsänderungen im Bereich von Entzündungen (*Schade*⁴) und Tumoren (Zentra, Peripherie; zum Vergleich stets Symmetrieort der gesunden Seite) zum Zweck theoretischer Studien.

4. Die Elastometrie zur Beurteilung der Gewebsbeschaffenheit bei Kälte-, Wärme- und Strahlenschäden (*Schade*⁵).

5. Die Elastizitätsmessung im Dienst der Auffindung verborgener Entzündungsherde. Das kollaterale Ödem, für das Elastometer erkennbar, reicht oftmals ganz erstaunlich weit in die Nachbarschaft und kann selbst bei tiefsten verborgenen Herden an der Hautoberfläche nachweisbar werden (*Schade*⁶).

6. Die Elastizitätsmessung zur Unterscheidung zwischen latenter Gewebsveränderung und rein nervösen Beschwerden, speziell auch durch Ausschließen einer Veränderung zur Unterstützung einer Diagnose auf Simulation.

7. Die Elastometrie des Hautbindegewebes zur objektiven Feststellung des Erfolges von klimatischen (*Trendtel*⁷), balneologischen und sonstigen Kuren, ganz besonders auch zur Verfolgung der Allgemeinkräftigung durch Gymnastik und Sport.

¹) Vgl. *Schade*: Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **11**. 389 (1912).

²) Inaug.-Diss. Kiel 1926.

³) Vgl. *Schade*: Jahresk. f. ärztl. Fortbild. **1923**. III, 14.

⁴) Vgl. *Schade*: Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **11**. 392 (1912).

⁵) Vgl. *Schade*: Zeitschr. f. d. ges. exp. Med. **7**. 294 und 308 (1919); ferner *H. Thiele*: Inaug.-Diss. Kiel 1924.

⁶) Vgl. *Schade*: Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **11**. 392 (1912).

⁷) *Fr. Trendtel*: Zeitschr. f. d. ges. exp. Med. **49**. 327 (1926); Jahrb. d. Kinderhkl. **112**. 336 (1926).

8. Die Verwendung der Elastometrie zur Gewinnung exakter Werte betreffs Elastizität, Festigkeit und Härte für die Einzelorgane (Leber, Niere usw.) bei den Sektionen (für Pathologen¹).

Die Elastometerapparatur ist unter der Bezeichnung „Taschenelastometer nach Prof. Schade“ zusammengelegt in ein leicht transportables Kästchen ($17 \times 10 \times 4 \text{ cm}$) von der Firma A. Zwickert, Kiel, Dänische Straße 21, gebrauchsfertig zu beziehen. (Preis zirka 80 M.) Auf Wunsch werden Extragewichte (50 g aufgeteilt zu leicht abhebbaren 5-g-Plättchen und ein 500-g-Gewicht) beigegeben.

ANHANG.

Gewebselastometer mit registrierender Trommel nach H. Schade.

Noch wesentlich feiner arbeitet eine Ausführungsform der Elastometerapparatur, wie sie ebenfalls von H. Schade²) angegeben wurde und in Fig. 892 wiedergegeben ist. Die innere Reibung des

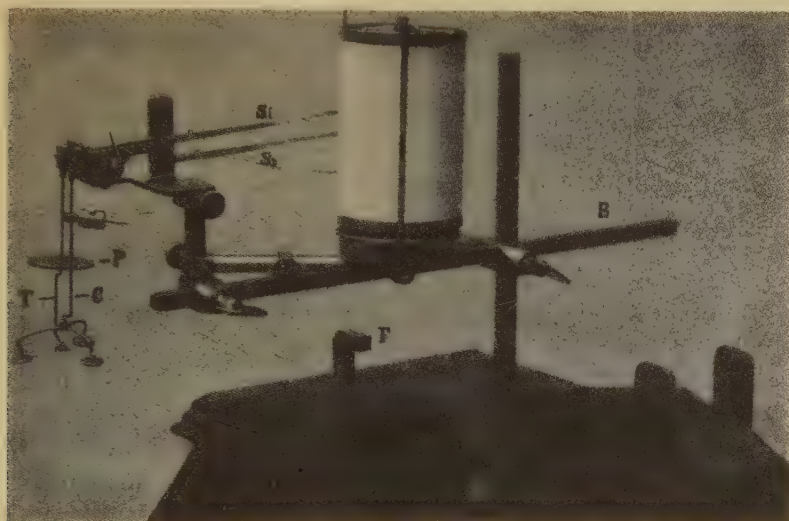


Fig. 892. Gewebselastometer mit registrierender Trommel nach H. Schade.

Apparates ist bei dieser Art noch wesentlich weiter vermindert, der Gang der Messung wird automatisch auf einer Trommel registriert. Auch diese Apparatur ist zur Verwendung für klinische Zwecke geeignet, doch ist die Erreichung der erhöhten Genauigkeit davon abhängig, ob es beim Einzelfalle möglich ist, absolute Ruhigstellung zu erhalten. Sind dafür die Bedingungen gegeben,

¹) Hier dürfte es sich empfehlen, statt des Bleibandes der Apparatur eine biegsame Standplatte zu verwenden, die auf Wunsch von der Firma geliefert wird.

²) H. Schade: Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 11. 369 (1912).

so ist die letztere Ausführung des Instrumentes für Einzelzwecke vorzuziehen, wenngleich seine Handhabung schwieriger ist und die Messung mehr Zeit erfordert.

Diese Apparatur wird ebenfalls von der Firma *Ad. Zwickert*, Kiel, Dänische Straße 21, gebrauchsfertig geliefert (Preis 140 M).

II. Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration am lebenden Organismus.

1. Die Methodik zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration der Gewebsäfte (Subeutanmessung) nach H. Schade, P. Neukirch und A. Halpert.

Um die physikochemische Gaskettenmessung, welche in den Modifizierungen von *L. Michaelis* und von *K. Hasselbalch* sich als weitaus exakteste Methode zur H-Ionenbestimmung der Körperflüssigkeiten bewährt hat, für eine Verwendung innerhalb des

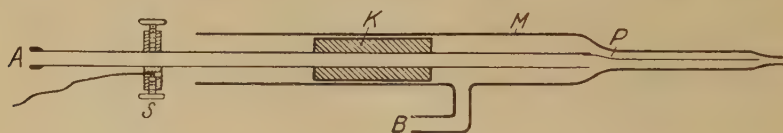


Fig. 893.

lebenden Körpers brauchbar zu machen, ist eine Form der Wasserstoffelektrode erforderlich, die sich in die Gewebe des Körpers einführen und dort in zuverlässiger Weise bedienen läßt.

Beschreibung der Technik.

Die Elektrode (s. Fig. 893) ist völlig frei beweglich, sie läßt sich nach Vorstechen mit einer gewöhnlichen Punktionsnadel leicht in das Gewebe des Lebenden bis zu gewünschter Tiefe einführen. Wegen ihrer subcutanen Verwendbarkeit haben wir sie kurz als „Subcutanelektrode“ bezeichnet. Der Mantel *M* ist aus Glas gefertigt; nach vorn ist er zu einer Spitze ausgezogen. Er enthält einen gut eingeschliffenen Metallkolben *K*, dessen Kolbenstange durch ein Metallrohr ersetzt ist, welches den Kolben durchbohrt und nach der Elektrodenspitze zu noch um einige Zentimeter aus dem Kolben herausragt. Am Ende dieses herausragenden Rohrstückes befindet sich ein dünner Platindraht *P*, welcher die eigentliche Elektrode darstellt. Bei *S* ist auf einer Platte eine Klemmschraube zur Aufnahme des Ableitungsdrahtes angebracht; die Platte hat zugleich die Aufgabe, zu verhindern, daß der Platindraht beim Vorschieben des Kolbens aus dem Glasmantel hervortreten kann. Die Öffnungen *A* und *B* dienen der

Zuleitung bzw. Ableitung des Wasserstoffstromes, der im Vorder-
 teil des Glasmantels die Sättigung des dort befindlichen Platindrahtes *P* bewirken soll. Die Gaszuleitung bei *A* geschieht aus
 einem Gasometer mit konstantem Druck. Zum Ausgleich der
 Druckdifferenzen, die unvermeidlich beim Verschieben des Kolbens
 im Vorderraum des Glasmantels auftreten, empfiehlt es sich,
 anschließend an *B* noch einen weiteren Gasraum (s. Fig. 894) ein-
 zuschalten, aus dem bei leichtestem Überdruck Gas frei entweichen
 kann. Die Art der Verwendung dieser Apparatur sei durch die
 folgende Abbildung verdeutlicht:



Fig. 894. Spezialapparatur zur subcutanen Gaskettenmessung nach *H. Schade*,
P. Neukirch und *A. Halpert*.

Das Bild zeigt eine Messung im Unterhautgewebe des Armes. Die Subcutanelektrode wird, wie für die nachstehend in diesem Abschnitt mitgeteilten Ergebnisse gültig ist, mit einem Dauerstrom von Wasserstoffgas, dem 5-6 Volumprozent Kohlensäure (= 40 mm Hg-Druck) zugesetzt sind, durchspült. Die Ableitung des Stromes vom menschlichen Körper zur Kalomelektrode geschieht mittels einer mit gesättigter KCl-Lösung getränkten Mullbinde. Die Messung des Stromes selber geschieht mit den üblichen physikochemischen Apparaten der Gaskettenmessung, deren Kenntnis hier vorausgesetzt werden darf. Das Besondere der hier beschriebenen Methodik besteht 1. in der Spezialform der Subcutanelektrode und 2. in der Einschaltung einer gewissen Strecke Körpergewebes in den Stromkreis zwischen Subcutanelektrode und Kalomелеktrode.

Um zu Anfang der Versuche eine Kontrolle für das richtige Funktionieren des Gesamtapparates zu erhalten, empfiehlt es sich, zunächst ohne Körpereinschaltung vermittlels einfachen Eintauchens der Subcutanelektrode (am Stativ zu befestigen!) und bei Durchleiten von reinem Wasserstoffgas eine bekannte Standardlösung zu messen, z. B. das von *Michaelis* angegebene Acetatgemisch (10 cm^3 n-Na OH + 20 cm^3 n-Essigsäure + 70 cm^3 destilliertes Wasser), welches bei 18° gegenüber der gesättigten KCl-Kalomelektrode ein Potential entsprechend 517 Millivolt besitzt. Es muß in kurzer Zeit völlig richtige Einstellung erfolgen, wofern für gleichmäßig „punktförmiges“ Eintauchen des Platindrahtes in die Lösung gesorgt ist. CO_2 -haltige Flüssigkeiten (wie z. B. Serum) sind für diesen Versuch, bei dem die Lösung außerhalb der Subcutanelektrode frei an die Luft grenzt, nicht geeignet, da keine Konstanz des Kohlensäuregehaltes in der Flüssigkeit garantiert ist.

Erst wenn in dieser Art die Zuverlässigkeit der Apparatur konstatiert ist, schreite man zur Messung am Lebenden. Wenn die Subcutanelektrode in richtiger Weise im Gewebe liegt, ist der eben erwähnte „Kohlensäurefehler“ dadurch praktisch ausgeschaltet, daß die zu messende Gewebsflüssigkeit außerhalb der Elektrode keine Berührungsfläche zur Luft aufweist, und daß innerhalb der Elektrode eine Gasmischung (s. o.) durchgeleitet wird, welche mit ihrem konstanten Kohlensäuregehalt von 5-6 Volumprozent von vornherein der Kohlensäurespannung der Gewebsflüssigkeit angepaßt ist.

Im einzelnen gestaltet sich die Messung wie folgt: Die Apparatur der Gaskettenmessung sei gebrauchsfertig in Gang gesetzt. Als erstes lege man sodann in der Nähe der Untersuchungsstelle nach gutem Anfeuchten der Haut mit gesättigter KCl-Lösung eine mit der gleichen Lösung durchtränkte Mullbinde mit festem Zuge an, so daß sie sich nicht verschieben kann. Sodann wird unter aseptischen Kautelen (Abreibung mit Alkohol) eventuell nach Chloräthylspray mit einer nicht zu scharfen Punktionsnadel, möglichst ohne daß Blut austritt, ein Stichkanal gesetzt. Die Nadel wird zweckmäßig als Tamponade noch eine Zeitlang in der Wunde belassen. Nach Herausziehen der Nadel soll in den entstandenen Stichkanal die Subcutanelektrode eingeführt werden. Hierbei ist auf folgendes sorgfältig zu achten. Wenn man die reine Gewebsflüssigkeit messen will, darf sich kein Blut, auch nicht bei Druck, in dem Kanal zeigen; ist dieses der Fall, so muß man an anderer Stelle erneut die Anlegung eines Kanals versuchen. Beim Einführen der Subcutanelektrode muß der Kolben maximal zurückgezogen sein, so daß der Platindraht zunächst sicher nicht von der Gewebsflüssigkeit benetzt wird. Um den Platindraht, der selbstverständlich in der üblichen Art vorbehandelt

und platinisiert sein muß, schon bei der Einführung voll mit Wasserstoffgas beladen zu haben, läßt man durch die Subcutanelektrode, während der Schlauch bei *B* noch mit einer Schlauchklemme geschlossen ist, für etwa zwei Minuten in reichlichem Strom die Gasmischung aus dem Gasometer durchströmen, sodann wird die Spitze der Subcutanelektrode durch Aufsetzen auf eine sterile, trockene und glattwandige Korkscheibe luftdicht geschlossen und nun die Schlauchklemme bei *B* vorsichtig ein wenig geöffnet, so daß sich der (mit Wasser vorgefüllte) Behälter *G* langsam und ohne, daß durch die Spitze der Subcutanelektrode Luft angesaugt wird, mit der Gasmischung füllen kann. Nach geschehener Gasfüllung wird der Behälter *G* in solcher Höhe eingestellt, daß seine untere Öffnung sich gerade eben noch unter dem Wasserspiegel befindet, damit bei leichtestem Überdruck schon sofort ein Entweichen des Gases möglich ist. Nachdem man jetzt erneut die Gaszuführung auf „Stark“ gestellt hat, ist die Subcutanelektrode zur Einführung in das Gewebe fertig. Man hebe sie von der Korkscheibe ab, so daß das Gas wieder lebhaft aus ihrem Spitzenende ausströmt. In solchem Zustand wird die Subcutanelektrode in den Stichkanal des Gewebes unter Auswechslung mit der Punktionsnadel eingeführt. Ein Eindringen von Atmosphärenluft in den Stichkanal während dieses Wechsels läßt sich bei einiger Übung, eventuell unter Kompression des Kanals mit dem Finger, sicher vermeiden. Vor allem darf der Stichkanal nicht zu weit sein, die Glasspitze muß sich gerade eben einzwängen lassen, damit neben ihr kein Weg für Luft freibleibt. Wenn die Subcutanelektrode in dieser Art eingeführt ist, wird der Gasstrom auf etwa 40 bis 60 Luftblasen pro Minute (in der zwischengelegten Waschflasche mit Sublimatlösung zu beobachten) verringert und in dieser Art gleichmäßig während der ganzen Versuchsdauer belassen. Die Belästigung für den Patienten ist nicht größer als bei einer gewöhnlichen Punktion. Er ist anzuweisen, in einer ihm gegebenen bequemen Lage den zu untersuchenden Körperteil dauernd völlig ruhig zu halten. Wenn die Subcutanelektrode richtig eingelegt ist, tut man gut, sie in leichter Art, etwa durch Festlegung des zuführenden Gummischlauches an einem Stativ, zu fixieren. Nachdem jetzt noch der stromableitende Draht in der Klemmschraube *S* befestigt ist, kann die Messung beginnen. Dabei ist die Herstellung eines punktförmigen Kontaktes des Platindrahtes mit der Gewebsflüssigkeit zur Erreichung einer schnellen Endeinstellung des Potentials von größter Wichtigkeit. Um diesen punktförmigen Kontakt in der Subcutanelektrode, also im Unsichtbaren, sicher herzustellen, hat sich das folgende Vorgehen am besten bewährt: Wie oben erwähnt, befindet sich der Platindraht bei der Einführung der Subcutanelektrode weit zurückgezogen im Glas-

mantel, so daß er sicher die Gewebsflüssigkeit nicht berührt. Das Gaskettenelement ist sonach noch nicht hergestellt, ein Strom noch nicht vorhanden, das Capillarelektrometer der Strommessungsapparatur (hier nicht abgebildet, da bekannt) bleibt noch ohne Ausschlag. Wird jetzt, während eine Assistenz am Capillarelektrometer dauernd beobachtet, der Platindraht in der Subcutanelektrode mit größter Vorsicht äußerst langsam vorgeschoben, so macht sich der Moment der Erstberührung des Platindrahtes mit der Gewebsflüssigkeit für den Beobachter am Capillarelektrometer sofort im Auftreten eines Ausschlages der Quecksilbersäule bemerkbar. Diesen Moment hat die Assistenz unverzüglich mit einem „Jetzt“ zu markieren, damit sofort mit dem Verschieben des Drahtes aufgehört wird. Bei guter Zusammenarbeit ist es leicht, mit solcher Methodik im Subcutanen ohne Kontrolle des Auges eine punktförmige Kontakteinstellung zu erhalten. Um dem Erstausschlag am Capillarelektrometer sofort eine beträchtliche Größe zu geben, empfiehlt sich, die Widerstandsschaltung in den Rheostaten so zu wählen, daß von vornherein etwa 100 Millivolt Differenz gegenüber dem zu erwartenden Strom gestöpselt sind. In allen Fällen, wo in dieser Art des Vorgehens nicht sofort völlige Sicherheit über die richtige Lage des Platindrahtes zur Gewebsflüssigkeit erreicht wird, ist nach Zurückziehen des Drahtes von neuem die Einstellung zu bewirken. Solche mehrmalige Einstellung ist oft auch zur Gewinnung mehrerer miteinander zu vergleichender „Erstkontaktwerte“ der H-Ionenmessung nützlich¹⁾. Immer, wenn nach einer nicht geglückten Einstellung bei erneutem Verschieben des Drahtes am Capillarimeter nicht mehr ein momentaner, sofort starker Ausschlag, sondern ein mehr langsam sich ausbildendes Ansteigen beobachtet wird, ist dies ein Zeichen, daß die Benetzungsverhältnisse in der Subcutanelektrode nicht in Ordnung sind; meistens ist dann durch versehentlich zu tiefes Einführen des Drahtes beim nachträglichen Zurückziehen eine Verschmierung der Gewebsflüssigkeit an den Glaswänden und am Draht zustande gekommen. Es ist nötig, in allen solchen Fällen die Messung abubrechen und die Elektrode durch Abspülen mit Wasser und Trocknung erneut vorzubereiten.

Zu einer jeden Subcutanmessung am Gewebe ist ergänzend eine Bestimmung der „Ableitungsdifferenz“ notwendig. Wir verstehen hierunter jene Differenz, welche dadurch entsteht, daß die Subcutanmessung bei Zwischenschaltung einer gewissen Strecke von Körpergewebe geschieht. Anfangs war es unser Bestreben, die ableitende KCl-Binde möglichst so anzubringen,

¹⁾ Diese „Erstkontaktwerte“ zeigen sehr häufig schon gut annähernd richtige Beträge.

daß die Differenz der Messung eine konstante Größe bzw. auch praktisch einen Nullwert erhielt. Trotz aller Bemühungen aber blieb die Unsicherheit zu groß. Die jedesmalige Messung der im Versuch gerade vorhandenen Ableitungsdifferenz ist daher nicht zu entbehren. Diese getrennte Bestimmung bringt den Vorteil mit sich, daß die Anlegung der KCl-Binde in beliebiger Entfernung völlig am Ort der Wahl stattfinden kann: Die Ableitung vom Körper muß nur so angebracht sein, daß (s. o.) sie während des Versuches keine Änderung erfährt. Eine zuverlässige Messung der Ableitungsdifferenz haben wir dadurch erreicht, daß für ein- und denselben Inhalt der Subcutanelektrode das Potential vergleichend mit und ohne Einschaltung der betreffenden Körperbewegungsstrecke bestimmt wurde. Durch eine geeignete Technik ist solche Vergleichsmessung sehr zu erleichtern. Die Weite der capillaren Spitze der Subcutanelektrode ist so abgepaßt, daß die Gewebsflüssigkeit beim Herausnehmen der Elektrode aus dem Stichkanal in der Capillare verbleibt. Um die Füllung der Capillare auch während der direkten Messung gegenüber der gesättigten KCl-Lösung auf einem konstanten Niveau zu erhalten, hat sich uns die Anbringung eines „KCl-Tisches“, d. h. einer mit konzentrierter KCl-Lösung durchtränkten kleinen Holzplatte¹⁾, welche, schräg gestellt, sich in der Schale einer KCl-Lösung befindet, als sehr nützlich erwiesen. Diese Holzplatte zeigt an jenem Teil, mit dem sie eben aus der KCl-Lösung herausragt, einen Zustand solcher Durchtränkung und oberflächlichen Befeuchtung, daß sie im elektrischen Sinne (wie Kontrollmessungen ergeben) völlig mit der KCl-Lösung selbst gleichsteht, daß sie andererseits aber für die Subcutanelektrode ein Aufsetzen mit luftdichtem Abschluß ermöglicht, ohne dabei das Niveau der Füllung in der Capillare zu verändern. Nach einiger Übung ist mit dieser Methodik die vergleichende „Tisch- und Gewebsmessung“ meistens sehr schnell, innerhalb weniger Minuten durchführbar. Ein Beispiel möge die Art der Messung zeigen: Als konstanter Endwert bei der Gewebsmessung sei im Versuch 662 Millivolt gefunden. Bringen wir sodann die Subcutanelektrode nach sorgfältigem Herausziehen aus dem Stichkanal — während alles sonst unverändert bleibt — mit der in der Capillare erhalten gebliebenen Flüssigkeitsfüllung sofort auf den KCl-Tisch hinüber und stellen dadurch eine direkte KCl-Verbindung mit der Kalomelektrode her, so finden wir, da beim Gleichbleiben der Füllung in der Elektroden-capillare die dort vorhandene EndEinstellung des H-Ionengleichgewichtes zwischen Draht und Flüssigkeit unverändert bleibt, sofort wieder einen konstanten

¹⁾ Wir haben hierzu die üblichen hölzernen Mundspatel benutzt. Sie wurden zunächst in fließendem Wasser ausgewaschen und sodann bis zum Gebrauch in konzentrierter KCl-Lösung (mit KCl als Bodenkörper) aufbewahrt.

Messungswert; er liege bei 683. Kehren wir sodann, um das Gleichbleiben des Elektrodeninhaltes exakt zu kontrollieren, mit der Elektrode zum Stichkanal des Gewebes zurück, so muß sich, wofern tatsächlich alles unverändert blieb, sofort wieder der Wert von 662 zeigen, und ebenso muß bei nochmaligem Übergang zur Tischmessung wieder 683 gefunden werden. Ist dieses der Fall, so ist die Ableitungsdifferenz, die für unseren Versuch gilt, $= + 21$ Millivolt. Dieser Betrag ist zu dem von uns bei der Subcutanmessung gefundenen Wert zu addieren, um die Wasserstoffzahl der Gewebsflüssigkeit in ihrer richtigen Größe, d. h. unabhängig von den akzidentellen Veränderungen durch die Miteinschaltung des Körpergewebes zu erhalten. Auch wenn bei solcher Vergleichsmessung kleine Änderungen der Flüssigkeitsfüllung (in den Messungen etwa 2 bis 5 Millivolt entsprechend) auftreten, läßt sich aus sechs bis acht Messungen noch mit hinreichender Genauigkeit die durchschnittliche Ableitungsdifferenz (bis auf 2 bis 3 Millivolt und genauer) bestimmen. Nur wenn zuwenig Gewebsflüssigkeit in den Elektroden-capillaren vom Gewebe her vorhanden ist, versagt diese Art der Differenzbestimmung. Um auch in solchen Fällen die voraufgegangene Gewebsmessung noch durch die Bestimmung der Ableitungsdifferenz ergänzen zu können, ist es nötig, die Subcutanelektrode nachträglich mit einer Testlösung, am besten mit dem Eigenserum oder Eigenblut des Untersuchten, bis auf eine Höhe von etwa 5 bis 10 mm zu füllen und dann mit dieser Füllung — nun natürlich nach erstmaligem Abwarten einer genügenden Konstanz des H-Ionengleichgewichtes — die Vergleichsmessungen zwischen Gewebe und Tisch in der obigen Art durchzuführen.

Die *Desinfektion* der Subcutanelektrode an denjenigen Teilen, die mit dem Körper in Berührung kommen, ist leicht zu erreichen. Der Platindraht ist vor dem Platinieren jedesmal auszuglühen, sodann beim Depolarisieren in H_2SO_4 zu behandeln, hernach nur noch in sterilem destillierten Wasser abzuspülen und an der Luft zu trocknen. Der Glasmantel der Subcutanelektrode wird entweder durch Reinigung mit Schwefelsäurechromatgemisch und nachheriges gründliches Spülen mit sterilem destillierten Wasser und Trocknen an der Luft vorbereitet oder, falls er bereits genügend rein ist, einfach durch leichtes Erhitzen des trockenen Glases über der Flamme (nicht bis zur Rotglut, da hierbei eine Formveränderung des capillaren Teiles zu befürchten ist!) sterilisiert. Das durchzuleitende Gas ist infolge der Vorschaltung einer Waschflasche mit Sublimatlösung schon an sich steril. Nach der Messung ist auf die Stichkanalwunde ein steriler Tupfer aufzulegen. Eine Störung der Wundheilung haben wir trotz zahlreicher Messungen nie beobachtet.

Durch die beschriebene Methodik wird eine Messung der H-OH-Ionen am Lebenden mit strenger Lokalisierung im Gewebe erreicht. Schon kleinste Mengen von Gewebsflüssigkeit (Bruchteile eines Tropfens) sind zu dieser Messung ausreichend. Dabei hat die Verwendung solch kleinster Flüssigkeitsmengen zusammen mit der Herstellung eines streng punktförmigen Kontaktes¹⁾ die praktisch ebenfalls sehr wichtige Wirkung, daß die EndEinstellung des H-Ionengleichgewichtes an der Elektrode bereits in sehr kurzer Zeit zustande kommt.

Beispiel eines Messungsverlaufes mit der
Subcutanelektrode.

10 Uhr 50 Min.	— 630	
10 „ 51 „	— 632	
10 „ 53 „	— 635	
10 „ 55 „	— 636	
10 „ 57 „	— 638	
11 „ 00 „	— 639	} Hier Anstieg der Gewebsflüssigkeit in der Elektrode; durch Zurückziehen des Platindrahtes erneut punktförmiger Kontakt und damit wieder normales Fortschreiten der Einstellung (s. S. 1392).
11 „ 02 „	— 637.5	
11 „ 04 „	— 637	
11 „ 06 „	— 643	
11 „ 08 „	— 645	
11 „ 10 „	— 646	
11 „ 12 „	— 647	
11 „ 14 „	— 648	
11 „ 16 „	— 648	
11 „ 18 „	— 649	
11 „ 20 „	— 649.5	
11 „ 22 „	— 650	
11 „ 24 „	— 650	
11 „ 26 „	— 650	
11 „ 28 „	— 650	} Hier Erschütterung des Armes durch Hustenstöße; baldig wieder normale Ein- stellung.
11 „ 30 „	— 645	
11 „ 32 „	— 649	
11 „ 34 „	— 650	
11 „ 36 „	— 650	
11 „ 38 „	— 650	
11 „ 40 „	— 650	„Differenzwert“ = + 32 gemessen.
11 „ 42 „	— 650	Mithin 650
		+ 32
11 „ 50 „	— 650	= 682 Millivolt.

Vorstehendes Beispiel möge den Verlauf dieser Subcutanmessung des Näheren zeigen. Mit Absicht ist eine Messung ausgewählt, die

¹⁾ Vgl. L. Michaelis und P. Rona: Biochem. Zeitschr. **18**. 320 und 321 (1909).

zugleich einige Besonderheiten bietet. Die Geschwindigkeit in der Erreichung des Endwertes mag als eine durchschnittliche gelten. Die Messung betraf den Gewebssaft im Unterhautzellgewebe am Arm.

Bei einer jeden Untersuchungsmethode ist es wichtig, die sogenannte Fehlergrenze zu kennen. In Flüssigkeiten außerhalb des Körpers ist die Messung der H-Ionen derart genau, daß durchweg der Betrag von 1 Millivolt bereits das Höchstmaß des zulässigen Fehlers bedeutet. Die CO_2 -haltigen Flüssigkeiten des Körpers nehmen eine Sonderstellung ein; doch ist durch die neuere Methodik besonders von *L. Michaelis* und von *K. Hasselbalch* auch hier eine Genauigkeit gegeben, bei der 2 bis 3 Millivolt als Fehlergrenze nicht überschritten zu werden braucht. Dieser Grad von Exaktheit wird bei der Messung am Lebenden nicht erreicht. Das Hinzukommen der „Ableitungsdifferenz“, die nicht absolute Ruhe der Elektrodenlage und die praktisch gebotene Beschränkung der Messungsdauer auf eine bis eineinhalb bis höchstens zwei Stunden hat eine Vergrößerung des Fehlerspielraumes zur Folge¹⁾. Nach Doppelversuchen und sonstigen Kontrollen haben wir die Fehlerbreite unserer Millivoltzahlen bei guter technischer Handhabung der Subcutanmethode mit einem Höchstmaß von sicher nicht über 10 Millivolt anzusetzen. Zur Bestimmung sehr kleiner Abweichungen im H-Ionengehalt ist demnach die Methode der Subcutanmessung nicht geeignet. Sobald es sich aber um die Feststellung größerer Unterschiede (10 Millivolt und mehr) handelt, hat sich uns die Methode vorzüglich bewährt.

Die Berechnung der gefundenen Millivoltwerte auf p_{H} bzw. (H-) geschieht nach den üblichen Regeln. Eine besondere Aufmerksamkeit verdient die Temperatur. Wenn auch die Messung am lebenden Körper geschieht, so ist doch für die zu messende Gewebsflüssigkeit, welche sich bei etwa 0.5 bis 1 cm senkrechter Entfernung von der Hautoberfläche in der Elektrodenspitze befindet und dort sowohl von der Glaswand als auch vom Gasstrom her abkühlend beeinflusst wird, sicher eine geringere Temperatur als 37° anzunehmen. Wir haben eine ungefähre Bestimmung der an der Elektrode wirkenden Temperatur dadurch zu erreichen gesucht, daß wir eine Testlösung (Blut mit Hirudinzusatz) vergleichend subcutan und bei bekannter Temperatur gemessen haben. Wir erhielten bei 18° und 40 mm CO_2 mit der Methode von *Hasselbalch* 684 Millivolt, d. i. $p_{\text{H}} 18^\circ = 7.51$ und für dasselbe Blut, nachdem es außerhalb des Körpers in die Subcutanelektrode eingefüllt war, bei dem Spender subcutan (mit Gasgemisch von 5.6 Volumprozent

¹⁾ Vgl. hierzu besonders *Michaelis* und *Rona*: *Biochem. Zeitschr.* **18**. 371 (1919); *Hasselbalch*: ebendort. **30**. 319 bis 324 (1911).

CO₂) 695 Millivolt. Bei 37° gemessen, müßte dieses Blut nach *Michaelis* einen p_H-Wert von 7·30 (Differenz gegenüber 18° konstant = 0·21) zeigen; dem würden 699 Millivolt entsprechen. Durch graphische Interpolation der Zwischenwerte ergibt sich hieraus für unseren Versuch eine Temperatur für 31°. Wenn wir diese Temperatur als die für unsere Subcutanmessung gültige annehmen — die Abweichung von der Wirklichkeit kann keine sehr große sein —, so läßt sich für die von uns gefundenen Millivoltzahlen die Berechnung auf p_H bzw. (H·) leicht vornehmen. Die so erhaltenen Werte wären auf eine Temperatur von 31° bezogen. Da nun aber diese Zahlen schlecht mit den bisher bekannten Werten vergleichbar sind, haben wir weiterhin, was zufolge der Gesetzmäßigkeit der H-Ionenänderung bei steigender Temperatur ohne erheblichen Fehler geschehen kann, von unseren p_H-Werten einen Betrag von 0·06, d. h. einen entsprechenden Teilbetrag der oben genannten Differenz nach *Michaelis* für das Temperaturintervall von 18 bis 37° in Abzug gebracht, um die p_H-Werte mit den bei 37° gemessenen auf eine gleiche Stufe zu bringen. Die Vergleichbarkeit der Werte untereinander wird durch solche Berechnung, da sie für alle gleich ist, nicht beeinträchtigt. Bezüglich ihrer Bewertung im absoluten Sinne ist es nützlich, die Höchstgrenze des aus jener Temperaturunsicherheit zusamt jenes rechnerischen Abzuges erwachsenden Fehlers kennenzulernen. In dem ganzen Spielraum der Temperaturen von 18 bis 37° steigt die H-Ionenkonzentration des Blutes (entsprechend der p_H-Differenz von 0·21), wie bekannt um etwa 60 %. Da aber für die Subcutanmessung am Lebenden selbst im extremen Fall die Falschbewertung der Temperatur nicht mehr als 10° betragen wird, so ist das Höchstmaß des möglichen Berechnungsfehlers nicht größer als vergleichsweise die Schwankung, welche die alkalische Blutreaktion physiologisch infolge der wechselnden CO₂-Spannung erfährt (bekanntlich etwa 36 %) oder als die Änderung, welche willkürlich im Blut durch einminütiges Anhalten des Atmens auftritt. Zur Messung von allerfeinsten H-Ionendifferenzen ist demnach, wie auch schon oben hervorgehoben wurde, die Subcutanelektrode in ihrer bisherigen Form nicht geeignet. Ihr Anwendungsbereich liegt erst dort, wo, größere Unterschiede der Gewebsflüssigkeiten auftreten. Trotz dieses Umstandes aber halten wir es nicht nur für berechtigt, sondern nötig, in der rechnerischen Auswertung dieser Messungen, wie beschrieben, bis zur Grenze der überhaupt erreichbaren Genauigkeit heranzugehen. Wir fügen (S. 1399) eine Kurventafel bei, aus der für die bei dieser Subcutanmessung gefundenen Millivoltzahlen (gegenüber einer konzentrierten KCl-Kalomelektrode bei 18 bis 20°

¹⁾ H. Schade, P. Neukirch und A. Halpert: Zeitschr. f. d. ges. exper. Med. 24, 29 (1921).

gemessen) der zugehörige $p_{H\ 37^\circ}$ -Wert zu ersehen ist. In gleicher Art kann diese Kurventafel dazu dienen, für jeden mit der Subcutanelektrode gefundenen Millivoltwert sofort den zugehörigen $[H]_{37^\circ}$ -Wert abzulesen. Solche Kurven lassen sich leicht auch für andere Temperaturgrade aufstellen; sie können das praktische Arbeiten sehr erleichtern.

Die folgenden Fehlerquellen verdienen eine stete Beachtung:

1. Fehlerquellen vom Gas herrührend: Genaue Innehaltung des Mischungsverhältnisses der Gase ($H_2 + 5.6$ Volumprozent CO_2), absolut luftdichte Gaszuleitung (gute Gummischläuche sind, da es sich um ständig mit nur leichtem Überdruck durchströmendes Gas handelt, zur Isolierung ausreichend) und Konstanz des Gasdruckes sind unbedingt erforderlich. Eine kleinste Undichtigkeit im Schlauchsystem kann die Messung vereiteln. (Sie führt zu einem starken Absinken der Werte oder gibt sonst völlig regelwidrige Zahlen.) Zur Erreichung einer schnellen Einstellung ist die völlige Gassättigung des Platindrahtes vor Eintritt der Gewebssaftbenetzung sehr wichtig. Nach der Sättigung darf keine Luft mehr in den Gasinnenraum eindringen. Dies gilt besonders auch für die Zeit des Hinüberbringens der Elektrode zum Gewebe. Da während dieser Zeit die Spitze der Elektrode unverschlossen ist, muß für starke Gasdurchströmung gesorgt sein, damit das aus der Capillaröffnung ausströmende Gas selbst der eindringenden Luft den Weg sperrt. Auch auf guten Schluß des Kolbens ist zu achten. Absolut luftdicht scheinen verschiebbare bewegliche eingeschliffene Kolben nicht erhaltbar zu sein; bei dem ständigen Vorhandensein eines leichten Überdruckes der Gas Mischung im Glasinnenraum haben wir aber bei gutgearbeiteten Kolben keine Störung von dieser Seite her beobachtet, vermutlich weil bei der Länge des capillaren Weges neben dem Kolben der austretende Gasstrom das Eindringen von Luft praktisch ausreichend verhindert. Auch der Stichkanal im Gewebe darf nicht mit Luft gefüllt sein, etwa wie ein starres Röhrchen offenstehen; seine Wundränder müssen vielmehr ohne Beherbergung von Luft dicht schließen. (Eventuell durch Kompression nachhelfen.) Auf keinen Fall darf die Stichöffnung größer sein, als daß die Elektrodenspitze gerade eben hinein zu bringen ist. Bei der Einführung der Elektrode ist schließlich noch darauf zu achten, daß durch Offensein des Abschlußweges zum Behälter *G* ein Auftreten bzw. Verbleiben von Gas vor und neben der Glasspitze verhütet wird. Auch dies pflegt die Messung zu stören. Es fügt sich glücklich, daß, wenn (wie es genau so auch von der früheren Art der Methodik her bekannt ist; *Michaelis* u. a.) nach den genannten Richtungen hin irgend etwas nicht voll in Ordnung ist, sofort ganz stark abweichende, geradezu

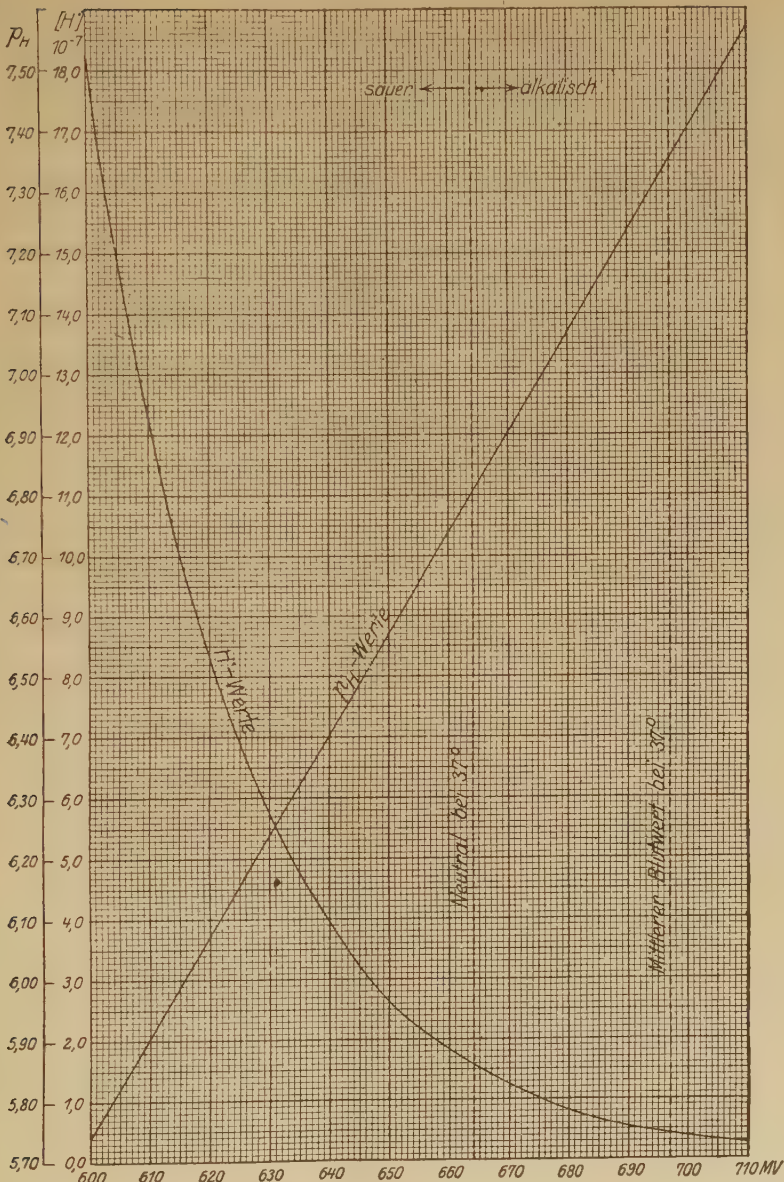


Fig. 895. Kurventafel zum Ablesen der für die Subcutanmessung am Lebenden zusammengehörigen MV-, pH_{37° und $[H]_{37^\circ}$ -Werte.

NB.: Ein Beispiel möge den Gebrauch dieser Kurventafel erläutern: Es seien 650 Millivolt gemessen. Die bei dieser Zahl befindliche Senkrechte schneidet die $[H]$ -Kurve in einer Höhe, die etwa der Zahl 2.6 entspricht, und die pH -Kurve in einer Höhe, die der Zahl 6.57 entspricht. Dies bedeutet, daß $[H] = 2.6 \cdot 10^{-7}$ und $pH = 6.57$ ist.

unmögliche Werte erhalten werden. Ist dieses bei der Subcutanmessung der Fall, so ist es ratsam, anstatt im Ungewissen herumzuprobieren, den Versuch einfach abubrechen und nach entsprechender Vorbereitung eine völlig erneute Einführung der Elektrode an anderer Stelle vorzunehmen.

2. Fehlerquellen von der Art des Kontaktes mit der Flüssigkeit herrührend: Nur ein gut punktförmiger Kontakt gibt eine schnelle Endeinstellung. Zu seiner Erreichung ist die strenge Innehaltung des oben beschriebenen Verfahrens bei der Drahtvorschiebung nötig. Wenn nach anfangs guter Messung sich langsam ein geringes Absinken der Werte einstellt, ist meistens ein Ansteigen der Flüssigkeit in der Elektrodenspitze und damit ein Tieferwerden des Eintauchens des Platindrahtes die Ursache. Dieses Absinken läßt sich leicht durch geringes Zurückziehen des Platindrahtes, eventuell nach völligem Zurückziehen des Drahtes durch erneutes Kontaktnehmen beheben. Ein durchaus anderer Fehler, der sich sofort in einer sehr erheblichen Messungsabweichung beim Ersteinstellen des Kontaktes kundgibt, kann dadurch herbeigeführt sein, daß die Elektrodenspitze in ihrer Glasinnenwand nicht vollkommen trocken war bzw. infolge Einführens bei zu kaltem Zustand sich mit kleinen Wasserbläschen beschlagen hat; man erhält sodann das Potential dieser Wassertropfchen, ohne daß der Platindraht überhaupt mit der Gewebsflüssigkeit direkt in Kontakt steht. Auch hier kann nur eine erneute Anstellung des Versuches abhelfen. Die größte Schwierigkeit aber vermag der Umstand zu bieten, daß das Gewebe gelegentlich zu trocken ist, so daß überhaupt keine Flüssigkeit in die Elektrodenspitze eintritt. Dieses Vorkommnis, welches uns bei Messungen am Kaninchen häufiger begegnete, ist beim Menschen sehr selten, von uns nur einmal bei der Messung in einem sehr trockenen Gewebe eines Diabetikers beobachtet. Ein Vorschieben des Platindrahtes über die Spitzenöffnung der Elektrode hinaus, bis der Draht das Gewebe erreicht, kann hier nicht helfen: Eine derartige Messung gibt stets falsche, zu niedrige Werte, die sich zudem noch dadurch charakterisieren, daß sie nicht, wie es bei richtigem Verhalten der Elektrode sein muß, langsam bis zu einem Endwert steigen, sondern absinken. Dies hat darin seine Ursache, daß die Wasserstoffsättigung der Platinelektrode im Raum vor der Spitze unzureichend ist und beim Austausch mit den Gasen des Gewebes zunehmend noch weiter zurückgeht. Derartig abnorm trockene Gewebe sind mit der Subcutanelektrode nicht zuverlässig meßbar.

3. Fehlerquellen sonstiger Art für die Subcutanmessung am Lebenden: Jede, auch die

kleinste Bewegung des zu untersuchenden Körperteiles ist möglichst zu vermeiden. Tiere werden bei der Messung zweckmäßig aufgespannt; doch haben wir vielfach auch am freisitzenden Kaninchen (nur die Ohren mit der KCl-Bindenableitung an einem Stativ fixiert) zuverlässige Messungen durchgeführt. Beim Menschen ist eine Fixierung nicht nötig und nicht zu empfehlen, da sie unnötigerweise beunruhigt. Bei der langen Dauer der Messung (ein, eineinhalb bis zwei Stunden) sind kleine Einzelbewegungen, etwa Erschütterungen bei Husten oder sonst kleine Zuckungen, oft nicht zu umgehen; sie pflegen, wie die laufende Kontrolle durch Ablesung zeigt, zumeist nicht zu schaden. Wenn die Elektroden spitze sich erst einmal gut mit Flüssigkeit gefüllt hat, ist die Unabhängigkeit der Messung von Erschütterungen oder Bewegungen meist eine geradezu erstaunlich hohe. Kinder, welche unruhig oder ängstlich sind, eignen sich schlecht zur Untersuchung. Um reine, d. h. blutfreie Gewebsflüssigkeit zur Untersuchung zu erhalten, suche man möglichst gefäßarme Bezirke der Haut auf. Die Punktionsnadel darf nicht scharf sein; man lasse sie zur Tamponade des Wundkanals etwa fünf bis zehn Minuten liegen. Oftmals war die Anlegung mehrerer Stichkanäle nötig, bis sich einer fand, der blutfrei erschien. Nach Abschluß der Messung ist jedesmal der Inhalt der Elektroden spitze zu kontrollieren: Man sieht sofort, ob klare Gewebsflüssigkeit oder eine Mischung mit Blut zur Messung gelangt ist. Es fügt sich günstig, daß die Blutbeimischung den Messungsbetrag einer Abweichung immer nur im Sinne einer Verringerung beeinflussen kann; denn jedwede abnorme, sei es saure oder alkalische Reaktion des Gewebssaftes wird beim Hinzutreten von Blut dem Konstanzwert der H-OH-Isoionie genähert. Jede Messung an einem rotgefärbten, d. h. bluthaltigen Gewebssaft hat daher nur bedingten Wert; sie gibt, falls nicht durch eine Gerinnung der Flüssigkeit noch weitere Komplizierungen dazutreten¹⁾, höchstens einen Teilbetrag der wirklich vorhandenen Abweichung. Nur Messungen, in einem farblosen, d. h. blutfreien Gewebssaft vollzogen, können als einwandfrei gelten.

Über die Resultate dieser Messung siehe z. B. H. Schade, P. Neukirch und A. Halpert, Zeitschr. f. d. ges. exper. Med., 24, 11 (1921).

Spezialform: Ödemelektrode nach H. Schade.

Für Messungen an stärker ödematösen Geweben ist eine modifizierte Subcutanelektrode — mit einer erheblichen Ausbauchung des Glases in einiger Entfernung von der Spitze (Fig. 896)

¹⁾ Die Gerinnung als solche führt zu Werten, die ein wenig zu sauer sind; sie kann gelegentlich aber auch die Messung ganz stören. Vgl. Michaelis: Biochem. Zeitschr. 46. 129.

— zu verwenden. Die Ausbauchung des Glases, welche bei der Einführung der Elektrode außerhalb des Gewebes bleibt, ermöglicht es, auch bei anhaltend starkem Einstrom von Gewebsflüssigkeit eine ausreichende Konstanz des Flüssigkeitsspiegels und damit einen gleichbleibenden Kontakt des Platindrahtes zu erhalten. Da bei diesen Versuchsverhältnissen der Flüssigkeitsspiegel und der Platindraht innerhalb des Elektrodenraumes sichtbar sind, ist die Technik der Einstellung weit leichter. Wir haben diese Art der Subcutanelektrode kurz als *Ödemelektrode* bezeichnet.

Die vorstehend beschriebenen Elektroden (Subcutanelektrode, Ödemelektrode) sind von der Firma *F. Kähler*, Kiel, Brunswiker Straße 30 käuflich zu beziehen.

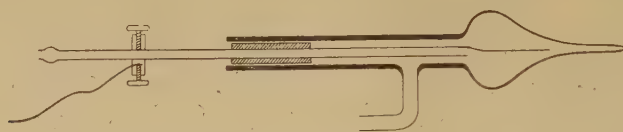


Fig. 896. Ödemelektrode nach *H. Schade*.

2. Die Methodik zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeitsansammlungen in vorgebildeten Körperhöhlen (Transsudate und Exsudate der serösen Höhlen sowie Abscesse im Gewebe):

Auch hierzu ist die im vorstehenden Abschnitt beschriebene Methodik der Subcutanmessung nach *H. Schade*, *P. Neukirch* und *A. Halpert*¹⁾ brauchbar, wenn man die abgebildete Subcutanelektrode bzw. Ödemelektrode mit einer den jeweiligen Verhältnissen angepaßten Verlängerung des Spitzenteiles herstellt.

Doch führt hier in allen Fällen, wo die Flüssigkeit in sich gleichartig ist und in größerer Menge vorliegt, ein anderer Weg bequemer zum Ziel: Bei solcher Flüssigkeit wird für die Verhältnisse in situ die CO_2 -Spannung bestimmt, und sodann kann man an der Punktionsflüssigkeit außerhalb des Körpers unter Wiederherstellung der gemessenen CO_2 -Spannung (z. B. in der „Kammer-elektrode“ nach *H. Schade*²⁾ oder sonstwie) die H-Ionenbestimmung mit der Gaskette durchführen.

Zur Bestimmung der in situ gegebenen CO_2 -Spannung ist die Benutzung eines „Vorlagegefäßes“ nach *H. Schade* und *F. Hoff* sehr dienlich (Fig. 897).

Unter Schlauchverbindung mit einer gewöhnlichen Punktionsnadel, die in das Exsudat (oder sonstwie Flüssigkeit) eingeführt

¹⁾ *H. Schade*, *P. Neukirch* und *A. Halpert*: Zeitschr. f. d. ges. exper. Med. **24**. 11 (1921).

²⁾ Vgl. *H. Schade*: Die physikalische Chemie in der inneren Medizin. 3. Aufl. S. 527, und Näheres siehe *H. Schade*, *P. Neukirch* und *A. Halpert*: Zeitschr. f. d. ges. exper. Med. **24**. 26 (1921).

ist, läßt man dieses Vorlagegefäß (Inhalt = 50 cm^3 oder auch beliebig kleiner) sich mit der Exsudatflüssigkeit anfüllen, bis zum Verbleiben einer Luftblase (zirka 1 cm^3) in der Ausbauchung A. Nach Schließen der beiden Hähne wird, ohne daß man die Schlauchverbindung zum Körper des Patienten ändert, die Luftblase durch Drehen des Gefäßes in den Hauptraum überführt und hier unter 50maligem langsamen Hinundherbewegen mit der Exsudatflüssigkeit zu gehörigem Gasausgleich gebracht. Sodann wird nach Zurückbringung der Gasblase in die Ausbauchung die erste Flüssigkeit gegen eine zweite Exsudatmenge ausgetauscht und diese von neuem in der vorgeschriebenen Art mit der Blase in Gasgleichgewicht gesetzt. Wir haben in dieser Weise die Flüssigkeit fünfmal auswechseln lassen; schon nach dem dritten Wechsel ist praktisch Gaseinstand zu der CO_2 -Spannung des Exsudates im Körper erreicht, nach fünfmaligem Wechsel (benötigte Exsudatmenge 250 cm^3) ist er völlig gesichert. Das Vorlagegefäß kann sodann



Fig. 897. Vorlagegefäß nach H. Schade und F. Hoff.

nach Schließung beider Hähne aus dem Schlauchsystem herausgenommen werden. Es ist wichtig, bei der Füllung bzw. Auswechslung des Exsudates möglichst ein Ansaugen zu vermeiden, da jeder stärkere Zug eine abnorme Menge CO_2 in das Vorlagegefäß herüberholt und dann für die nachherige Gasgleichgewichtseinstellung die CO_2 -Spannung überhöht. Bei den dünnflüssigen Exsudaten ist es meist leicht, ohne nennenswerte Saugwirkung auszukommen; dickflüssige Exsudate sind dagegen selbst bei weiter Kanüle meist nicht ohne Zug zu gewinnen (Gefahr der überhöhten Werte!). Die Gasanalyse geschieht sodann in der klinisch üblichen Art.

Über die mit dieser Methodik erhaltenen Resultate siehe H. Schade, F. Claussen, C. Häbler, F. Hoff, N. Mochizucki und M. Birner, Zeitschr. f. d. ges. exper. Med. **49**, 334 (1926).

3. Die Methodik zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten auf Wundflächen und Schleimhäuten.

Diese Flüssigkeiten stehen nicht mehr unter der vom Körperinnern her mitgegebenen CO_2 -Spannung, sondern sind — wechselnd je nach den örtlichen Verhältnissen (gilt namentlich für die Schleim-

häute und für Fistelgänge) und je nach der Geschwindigkeit der Nachlieferung von „nativem“ Sekret — durch Verlust an CO_2 in den umgebenden Luftraum hinein gegen den Zustand ihrer Entstehung in der Richtung zum Alkalischen verändert. Diese Verschiebung der aktuellen Reaktion durch das CO_2 -Abdunsten kann sehr erhebliche Grade aufweisen. Die Differenz gegen den Ursprungszustand ist um so größer, je mehr mechanisch eingepreßte CO_2 in der ursprünglichen Lösung vorhanden war, sie wird aber noch mehr von der Reaktionslage der Flüssigkeit beherrscht, indem von vornherein saurere Lösungen sehr erheblich weniger von dem CO_2 -Verlust beeinflusst werden als alkalischere. Die Alkaleszenz des normalen Serums pflegt bekanntlich beim Stehen an der Luft von dem Ursprungswert $p_{\text{H}180} = 7.5$ bis auf etwa 8.3 und darüber zu steigen und andererseits werden die sehr sauren Werte der stark entzündlichen Eitersera (p_{H} in der Gegend von 6.0) trotz höchster Grade an CO_2 -Spannung (bis 20 Volumprozent und mehr) durch den nachträglichen Verlust ihrer CO_2 an der Luft nur kaum merklich beeinflusst.

Zur Überwindung der hier gekennzeichneten Schwierigkeiten für die H-Ionenkonzentrationsbestimmung sind zwei Wege gegeben:

A. Die Messung von „reduzierten“ Werten (Gaskettenmethode).

Unter Verzicht auf eine Kenntnis der „nativen Werte“ (Schade) kann man untereinander vergleichbare Werte dadurch erhalten, daß man diese Flüssigkeiten während ihrer Messung auf einen allemal gleichen Konstanzwert an CO_2 , am besten auf den Normalwert von 5.6 Volumprozent CO_2 einstellt. Hierzu ist am besten die Gaskettenmethode geeignet, und zwar in einer Form, bei welcher die Platinelektrode sich in einem geschlossenen Gasraum befindet, der sich luftdicht auf die Schleimhäute oder über die Wundfläche aufsetzen läßt¹⁾. Die Messung führt nur dann zu brauchbaren Werten, wenn der Platindraht der Elektrode gerade genau in die meist sehr dünne Flüssigkeitsschicht von Schleimhäuten bzw. Wunden eintaucht und in dieser Stellung während der Messung erhalten bleibt, ohne sich dabei in die oft sehr zarten Gewebe (namentlich Granulationen!) mit seinem Spitzenteil einzubohren. Diesen besonderen Anforderungen entspricht, wie sich uns aus bereits mehrjähriger Erfahrung ergeben hat, am besten eine Elektrodenapparatur, die wir hier kurz als Glockenelektrode nach H. Schade und F. Claussen bezeichnen (Fig. 898).

¹⁾ Auch die Subcutanelektrode nach Schade, Neukirch und Halpert läßt sich — wenn auch mit größerer Schwierigkeit — zu dem hier genannten Zwecke benutzen. Vgl. Hermannsdorfer: Zeitschr. f. Chir. 200. 534 (1927).

Die Abbildung läßt die Einzelheiten hinreichend übersehen, so daß es zur Ergänzung nur weniger Worte bedarf. Die Glocke wird mit ihrem breiten mattgeschliffenen Rand, der mit reichlich Vaseline einzufetten ist, der Haut des menschlichen Körpers fest aufgesetzt und in ihrer Lage durch Bandstreifen sicher fixiert. Sodann hat bei noch hochstehendem Platindraht die Gasdurchleitung ($\text{H}_2 + 5.6$ Volumprozent CO_2) zu beginnen, damit die Luft bereits längere Zeit aus der Glocke verdrängt ist, ehe der Platindraht dem Gewebe aufgesetzt wird. Diese Vorsicht ist nötig, da während der Dauer des gleichzeitigen Vorhandenseins von Wasserstoffgas und Luftsauerstoff der Platindraht als Katalysator der Reaktion $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2 \text{O}$ sich stark (gelegentlich bis zum sichtbaren Glühen!) erhitzt und dann bei etwaiger Berührung

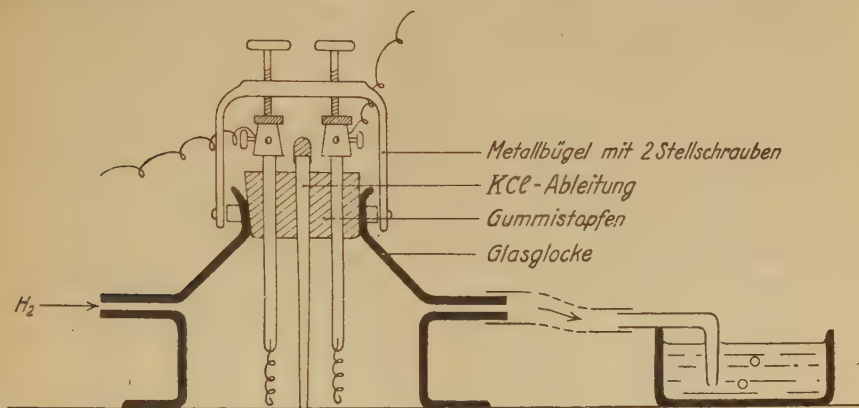


Fig. 898. Glockenelektrode nach H. Schade und F. Olarissen.

mit dem Gewebe leicht zu Verbrennungen Anlaß gibt. Daneben bestünde die Gefahr, daß der stark erhitzte Platindraht in der zu messenden Flüssigkeit zu Gerinnung oder Zersetzung führen und sich selber dabei mit messungstörenden Stoffen verunreinigen könnte. Der Stopfen der Glasglocke besteht aus Gummi, damit im Zusammenwirken mit der von oben her die Platinelektrode vorschiebenden Schraube eine möglichst Feineinstellung der Elektrodenspitze erreicht wird. Der Platindraht selber ist dünn und an der Spitze zur Öse umgebogen; auch ist gelegentlich nützlich, zur Steigerung der Weichheit des Kontaktes die gerade Strecke des Platindrahtes zur Spirale aufzurollen. Stets sind Doppelmessungen anzuraten. Die obige Glockenelektrode trägt diesem Bedürfnis dadurch Rechnung, daß zwei Platinelektroden angebracht sind. In dieser Art sind über derselben Flüssigkeitsfläche zunächst zeitlich nacheinander, später aber, wenn man über die Zuverlässigkeit der Apparatur eine genügende Sicherheit erlangt hat, gleichzeitig die

Doppelmessungen leicht ausführbar. Die dritte Durchbohrung des Gummistopfens trägt die KCl-Ableitung. Wenn bei empfindlichen Patienten der mit konzentrierter KCl-Lösung angesetzte Agar Schmerz verursacht, ist dem dadurch leicht abzuhelpfen, daß man das KCl-Agarableitungsrohr vor dem Versuch einige Zeit mit dem der Wunde aufzusetzenden Ende in einer verdünnteren KCl-Lösung (etwa 0·8%) stehen läßt. Für die Sterilität der mit der Wunde in Berührung kommenden Teile des Apparates ist schon an und für sich durch die Art der Vorbereitung gesorgt. Die Durchleitung des Gasgemisches geschehe in der ersten Minute recht schnell; sobald aber die Luft restlos verdrängt ist, genügt es völlig, den Dauerstrom auf einer Höhe von etwa 20 bis 40 kleinen Gasblasen pro Minute zu halten. Die Zahl der Blasen ist an dem zum Gasabschluß vorgelegten Wasserschälchen leicht zu erfahren. In diesem Wasserschälchen muß das Gasabführungsrohr etwa 0·5 bis 1 cm tief ins Wasser eintauchen.

B. Die Messung von „nativen“ Werten (Chinhydonmethode).

Eine jede Wasserstoffgasüberleitung muß prinzipiell die aktuelle Reaktion der in einem Gasgefälle sich befindenden Flüssigkeiten auf Schleimhäuten und Wundflächen verändern. Eine Messung der „nativen Werte“ an Wundflächen und Schleimhäuten aber ist mit der Chinhydonmethode möglich, da bei ihr in den angrenzenden Luftschichten keinerlei Änderung der Gasverhältnisse vorgenommen wird und daher auch in den Flüssigkeiten der Gasgehalt ohne Änderung bestehen bleiben kann. Nun hat die Chinhydonmethode der p_H -Messung im allgemeinen ihren Grenzwert für Zuverlässigkeit der Resultate in der Gegend von $p_H = 7·8$ bis $8·0$; das Alkali führt bekanntlich leicht zur Zersetzung des Chinons, was sich bei der Messung durch das Fehlen einer „Konstanz“, d. h. durch ein früh auftretendes Absinken zu immer saureren Werten zu erkennen gibt. Manche der ärztlich an Wundflächen in Betracht kommenden nativen Werte liegen hart an der hier genannten Grenze. Es hat sich uns (*Schade und Claussen*) aber gezeigt, daß das frische Sekret auf den Wundflächen — z. B. in scharfem Gegensatz zum Blutserum — sich bis zu $p_H = 8·0$ und sogar noch einige Zehntel weiter sich zumeist überraschend gut mit Chinhydon messen läßt¹⁾. Das Chinhydon selber hat desinfizierende Eigenschaften, es wird in den zur Messung benötigten kleinen Dosen sowohl auf Schleimhäuten als auch auf Wund-

¹⁾ Die wichtigste Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten zum Blutserum sehen wir in der relativen Sauerstoffarmut des auf der Wunde zur Ausscheidung kommenden Gewebssaftes.

flächen anstandslos vertragen. (Durch Selbstversuche und hernach in vielfacher Erfahrung an Patienten festgestellt.)

Auch hier ist aus den schon oben angeführten mechanischen Gründen eine besondere Apparatur zur sicheren Einstellung und Fixierung der Platinelektrode (und der KCl-Ableitung nicht zu entbehren. Wir haben mit bestem Erfolge die in der Fig. 899 abgebildete Apparatur verwandt.

Eine ringförmig durchlochte Grundplatte, die mit Bandstreifen an dem zu untersuchenden Körperteil fest angelegt wird, trägt auf einem Stativ einen Arm, von dem die Platinelektrode und das KCl-Agarableitungsrohr gehalten werden. Die Mechanik



Fig. 899. Apparatur für die Chinhydronmessung an Wundflächen nach H. Schade und F. Claussen.

ist so eingerichtet, daß die beiden der Wundfläche aufzusetzenden Teile (Platinelektrode und Ableitungsrohr) nach allen drei Richtungen frei beweglich sind und leicht in den gewünschten Lagen fixiert werden können. Dabei ist — je nach der Örtlichkeit der untersuchenden Stelle zur Auswahl — die Messung sowohl außerhalb des Ringes (wie die Figur anzeigt) als auch im Gebiet innerhalb des Ringes der Grundplatte möglich.

Bezüglich der Ausführung der Messung ist — die allgemeine Methodik der Chinhydronmessung als bekannt vorausgesetzt — noch folgendes zu bemerken: Vor dem Ansetzen der Apparatur ist die Wundfläche, wofern nicht als Sonderziel die Wasserstoffionenkonzentrationsmessung des alten Wundsekretes vorliegt, durch Abtupfen mit Verbandgaze — unter Vermeidung jeder Blutung — von dem anhaftenden älteren Sekret zu befreien.

Sodann wird die Grundplatte an den Körperteil armiert und durch Betätigung der Hebelarme und Schrauben die Platinelektrode (Platindraht hier blank, nicht platinirt; im übrigen beschaffen wie S. 1405 berichtet) und die KCl-Ableitung in die gewünschte Stellung gebracht. Wenn alles zur Messung hergerichtet ist, zieht man die Platinelektrode ein wenig in ihrem Lager zurück und bringt mit einem kleinsten Hornlöffel herdförmig eine winzige Menge mit besonderer Sorgfalt gepulverten Chinhydrons (Chinhydron in 1 g Röhrchen zugeschmolzen von der Firma *F. Kahlbaum* zu beziehen) auf die zu messende Stelle der Wundfläche. Die Platinelektrode wird nun sofort, aber sehr vorsichtig in die richtige Kontaktstellung zur Wundoberfläche zurückgebracht und es wird sogleich mit der Ablesung begonnen. Eine besondere Eile der Ablesung ist für die hier beschriebenen Verhältnisse bei Wundflächen zumeist nicht erforderlich, da eine für Vitalmessungen gut befriedigende „Konstanz“ der Messungswerte die Regel ist. Zum Beleg fügen wir drei Beispiele der von uns (*Schade und Claussen*) erhaltenen MV-Zahlen bei:

I				II				III			
Patient P.				Patient Fr.				Patient L.			
Ulcus cruris				Granulierende Wunde				Granulierende Wunde			
Sofort	— 21	MV	} A	Sofort	— 48	MV	} A	Sofort	— 45	MV	} A
2'	— 15.5	"		2'	— 39	"		2'	— 34	"	
4'	— 15	"		4'	— 39	"		4'	— 33	"	
6'	— 15	"		6'	— 36	"		6'	— 32	"	
8'	— 15	"	} B	8'	— 34	"	} C	8'	— 33	"	} C
10'	— 15	"		11'	— 31	"		10'	— 32.5	"	
12'	— 15	"		14'	— 25	"		16'	— 31	"	
14'	— 15	"		16'	— 25	"		18'	— 30	"	
				20'	— 21	"		20'	— 30	"	
								25'	— 29	"	

(Gemessen gegenüber einer konzentrierten KCl-Calomelektrode.)

A = Zeit der Elektrodeneinstellung und der Chinhydron-sättigung des Wundsekretes.

B = Zeit der Beibehaltung des Erstwertes nach sicher erreichter Elektrodeneinstellung.

C = Zeit des Absinkens der Werte zufolge Chinhydron-zersetzung.

Der mittlere Typ (II) des Messungsverlaufes (Patient Fr.) ist der häufigste; ihm gegenüber bedeuten die beiden anderen Typen des Messungsverlaufes (I und III) die Ausnahme. Völlig eindeutig ist die Messung I. Auch noch die Messung von Typ II läßt über die Bewertung der Zahlen keinen Zweifel. Wir empfehlen, bei

den nach vorbeschriebener Art ausgeführten Messungen für die an den Wundflächen gegebenen Spezialverhältnisse die Ablesung vom Ende der zweiten Minute als Messungswert zu nehmen.

Immer aber ist es geboten, den Gang der Ablesungen weiter zu verfolgen, um ein Maß für die Geschwindigkeit der Zersetzung des Chinons oder sonstiger Störungen zu gewinnen. Mit dieser Vorschrift wird selbst noch die ziemlich seltene Messungsart vom Typ III verwertbar. Nach zwei Minuten ist hier — 34 Millivolt gemessen und der Gang der weiteren Ablesungen beweist, daß die störende Zersetzung nur in langsamer Entwicklung begriffen ist: Noch bis zur zehnten Minute bleibt ein praktisch sehr nahestehender Wert (— 32·5) erhalten. Eine Unsicherheit von einigen Millivolt aber macht die Bestimmung für die Ansprüche, die man an eine Vitalmessung zu stellen berechtigt ist, nicht wertlos.

Die auf den Wundflächen erhaltenen Millivoltwerte beziehen sich auf die Temperatur, die in der Flüssigkeit auf der Wunde zur Zeit der Messung bestand. Diese Temperatur ist sehr erheblich von 37° entfernt. In unseren bisherigen Fällen haben wir mit einer (selbstverfertigten) kleinen thermoelektrischen Kugel, die wir in die Wundflüssigkeit einlegten, Temperaturen bis herab zu 30·5° im Wundsekret gemessen, doch ist keineswegs anzunehmen, daß hiermit etwa die untere Grenze des Vorkommenden erreicht ist. Bei der Größe und jeweiligen Ungewißheit der Abweichung von 37° ist zur exakten Erfassung des p_H -Wertes eine jedesmalige (am besten thermoelektrische) Temperaturmessung erforderlich. Sodann ist es bei den bestehenden Tabellen leicht, den gefundenen p_H -Wert zu den sonst üblichen Werten bei 20° und bei 37° in Beziehung zu setzen.

Die beiden hier beschriebenen Wege, die Messung von reduzierten Werten mit der Gaskettenmethode und die Messung von nativen Werten mit der Chinhydronmethode, sind geeignet, sich gegenseitig zu kontrollieren und unterrichten dabei gleichzeitig wenigstens angenähert¹⁾ über das Konzentrationsgefälle der CO_2 -Spannungen in den Wundsekreten, indem sie Aufschluß geben über die Größe der Reaktionsverschiebung, welche das Wundsekret zufolge des Kontaktes mit der Luft in der Richtung zum Alkalischen erfahren hat.

Vergleiche hierzu *H. Schade* und *F. Claussen* (Vortrag in der medizinischen Gesellschaft Kiel) „Münchener med. Wochenschr.“ 1926, S. 343.

¹⁾ Streng genommen entspricht es sicher nicht ganz den wirklichen Verhältnissen, daß die bei der Gaskettenmessung eingesetzte CO_2 -Spannung von 5·6 Volumprozent als Grundmaß für die CO_2 -Spannung des Gewebsbereiches der Wunde angenommen wird.

Die in den Figuren 898 und 899 abgebildeten Apparaturen sind von der Firma W. Schweder, Kiel, Dahlmannstr. 9 beziehbar.

4. Die Methodik zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten auf der Epidermis (Epikutanmessung).

Die Apparatur ist die gleiche wie vorstehend unter 3 beschrieben; insbesondere hat sich uns die Gaskettenmessung mit der Glockenelektrode nach H. Schade bewährt. Auch die Methodik der Messung schließt sich eng an die vorige an. Aber dennoch bestehen bei der Messung der Flüssigkeit auf der Epidermis einige entscheidende Besonderheiten, denen zufolge eine getrennte Besprechung nötig ist.

Bei der Epikutanmessung liegt zwischen der zu messenden Flüssigkeit (Schweiß und ähnlich) und dem Gewebsaft des Körperinnern als trennende Schicht die Epidermis (mit den Besonderheiten der Hautdrüsen). Die Bedeutung der CO_2 -Beeinflussung der Reaktionen vom Körper her ist daher schon aus mechanischem Grunde wesentlich anders, meist viel geringer als z. B. bei Wundflächen. In demselben Sinne wirkt unterstützend die chemische Beschaffenheit: Die Reaktion des Schweißes ist in den meisten Fällen sauer und diese saure Reaktion pflegt während des physiologischen Eintrocknens auf der Haut durch Konzentrationseinengung derart zuzunehmen, daß in der Regel pH -Werte von 3 bis 5 erreicht werden. Zur Reaktionsmessung solchen eintrocknenden Schweißes ist daher oftmals die Gaskettenmessung mit einfachem Wasserstoffgas (anstatt Gemisch mit CO_2) am besten geeignet.

Die aktuelle Reaktion der Flüssigkeit auf der Epidermis läßt sich in dem Steigen ihrer Säuerung unter dem Vorgang des physiologischen Eintrocknens nur bis zu bestimmter Grenze messend verfolgen, d. h. bis zu dem Punkte, wo die Messung versagt, entweder weil an der Meßstelle die Flüssigkeit aufhört als solche frei zu existieren oder weil an der Zwischenstrecke zwischen Pt-Elektrode und KCl-Ableitung die wässrige Flüssigkeit soweit schwindet, daß keine Leitung mehr statthat. Durch minimale Bespraying der Haut mit Aqua destillata ist auch dann eine Meßfähigkeit der Haut wieder herzustellen und es läßt sich so beobachten, daß im großen und ganzen die letzte Strecke der Schweißeintrocknung mit ihrem Anstieg der H-Ionenkonzentration nochmals erneut durchlaufen wird.

Die Zwischenschaltung der „Hautstrecke“ zwischen Pt-Elektrode und KCl-Ableitung bringt im allgemeinen bei der Epikutanmessung keine merkliche Abweichung des Resultates der H-Ionenbestimmung mit sich. Doch ist für die jeweiligen Verhältnisse eine Kontrollmessung zu empfehlen. Diese ist leicht ausführbar,

indem man unter Beibehaltung der sonstigen Bedingungen an der Meßstelle ein Wattebäuschchen, getränkt mit gut gepufferter, im p_H -Wert bekannter Lösung (z. B. Natriumacetat 10 cm^3 , Essigsäure 20 cm^3 und aqu. dest. 20 cm^3 vom $p_H = 517$ Millivolt oder auch eine alkalische Lösung) auf die Haut legt und sodann über der zu prüfenden „Hautstrecke“ eine Messung dieser bekannten Lösung vornimmt.

Bei der Epikutanmessung, wo es sich zumeist nur um minimale Flüssigkeitsmengen handelt, ist mit gesteigerter Sorgfalt darauf zu achten, daß bei der Gaskettenmessung die Pt-Elektrode erst dann mit der Haut in Berührung gebracht wird, nachdem die atmosphärische Luft in der Glocke durch den durchgeleiteten Wasserstoff restlos verdrängt ist, damit nicht die anfangs auftretende Spontanerhitzung des Platindrahtes (Katalysator für die Reaktion $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$) bei der vorzeitigen Berührung sich im Entstehen einer kleinen punktförmigen Hautverbrennung auswirkt (vgl. S. 1405).

Der Endwert der Einstellung bei der epikutanen Gaskettenmessung des physiologisch eingetrockneten Hautschweißes mit der Glockenelektrode nach *H. Schade* (H_2 allein oder $+ 5.6$ Volumprozent CO_2) wird meistens sehr schnell, auch bei Verwendung des Gasgemisches in vier bis sechs Minuten erreicht. Die Methode ist vorzüglich geeignet, die auf der Haut vor sich gehenden Änderungen der H-Ionenkonzentration (Zustrom neuen Schweißes, fortschreitende Eintrocknung usw.) laufend zu verfolgen. Stets empfiehlt es sich, um eine Kontrolle, zugleich aber auch um ein Maß über die örtlich vorhandenen Unterschiede zu erhalten, die von der Glockenelektrode gebotene Möglichkeit zu gleichzeitiger Doppelmessung auszunutzen.

Über die mit dieser Methodik der Epikutanmessung erhaltenen Resultate orientiert *H. Schade* und *A. Marchionini*, (Archiv f. Dermatologie und Syphilis, **154**, 696, 1928).

Die polarographische Methode.

Von **Silvester Prát**, Prag.

(Mit 21 Abbildungen.)

Prof. Kučera modifizierte im Jahre 1903 *Lippmanns* Capillarelektrometer zu einer tropfenden Kathode für die Oberflächenspannungsmessungen am polarisierten Quecksilber. *Prof. Heyrovský* applizierte diese Quecksilberzelle zum Studium der Elektrolyse und entwickelte eine neue elektrolytisch-analytische Methode: In einer Lösung, die von Luft befreit ist, messen wir durch ein hochsensitives Galvanometer die Intensität des Stromes, welcher zwischen einer Bodenschicht von Quecksilber (als Anode) und der tropfenden Kathode durchfließt. Wenn wir die polarisierende elektromotorische Kraft vergrößern, können wir die Abhängigkeit der Intensität und des Potentials feststellen, was kontinuierlich am besten durch die Polarisationskurve dargestellt wird. In reiner Salzlösung geht bei kleineren elektromotorischen Kräften nur sehr wenig von dem Strom durch, bei einer bestimmten Polarisationskraft (Ausscheidungspotential) steigt aber die Intensität, und zwar plötzlich. Diese Ausscheidungspotentiale sind charakteristisch für die ausscheidenden Kationen und von deren Konzentration abhängig. Die Elektrolyse ist umkehrbar, erlaubt des schwachen Stromes an reiner Quecksilberoberfläche wegen auch die Ausscheidung der „positivsten“, d. i. unedelsten Elemente. Durch kontinuierliches Tropfen wird die Lösung an der Kathode gemischt, so daß keine Konzentrationspolarisation entsteht. Wenn wir in der Lösung von unedleren Metallen Spuren von edleren Metallen haben, erscheint an der Polarisationskurve vor der Abscheidung des unedleren Metalls eine „Welle“. Diese ist dadurch verursacht, daß bei der Ausscheidung dieses Metalls die Intensität des Stromes plötzlich wächst; aber nur bis zu einer bestimmten Größe, zum Sättigungsstrom. Durch diese Größe ist die Höhe der Welle, die direkt der Kationenkonzentration proportional ist, gegeben. Die Lage der Wendung charakterisiert das Kation, die Höhe der Welle gibt seine Konzentration an. Bei der Sensibilität des Galvanometers 10^{-8} Amp. wird die Kationenkonzentration 10^{-4} Gramm-äquivalent im Liter durch eine Welle etwa 12 cm hoch angegeben, eine Konzentration von 10^{-5} gibt eine Welle 1.2 cm hoch und 10^{-6}

eine kleine Ausbuchtung. Vorliegende Beschreibung soll nur die Methode beschreiben; alle anderen Tatsachen und speziell die

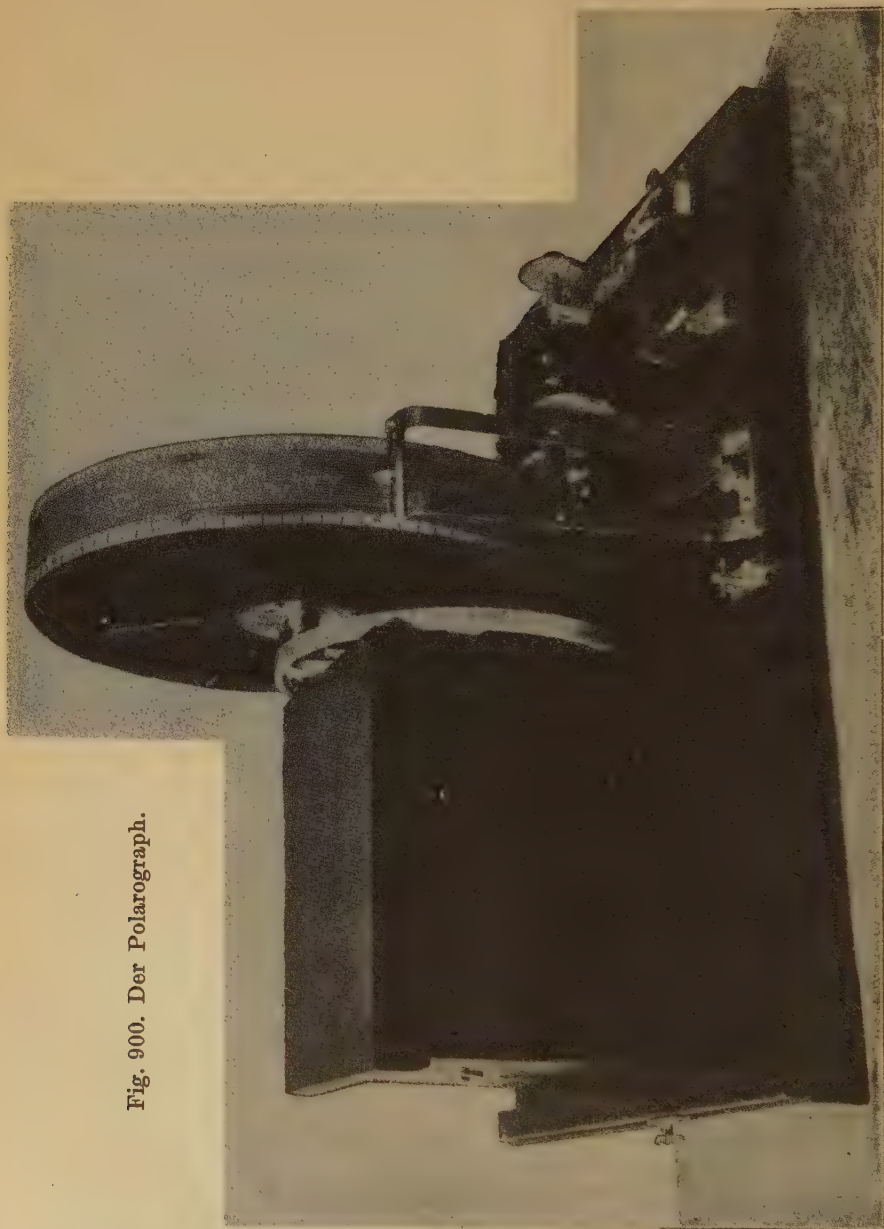


Fig. 900. Der Polarograph.

theoretische Seite der Frage sind den Abhandlungen von *Heyrovský* und Mitarbeitern zu entnehmen.

Notwendige Apparatur.

1. Ein gewöhnlicher *Kippscher* Apparat, etwa 1.5 bis 2 l fassend, mit einer kleinen Waschflasche (Na OH) genügt, um fünf Polarisiergefäße mit Wasserstoff durchströmen zu lassen. (Siehe auch S. 1420.)

2. Ein Akkumulator für 2 oder 4 Volt.

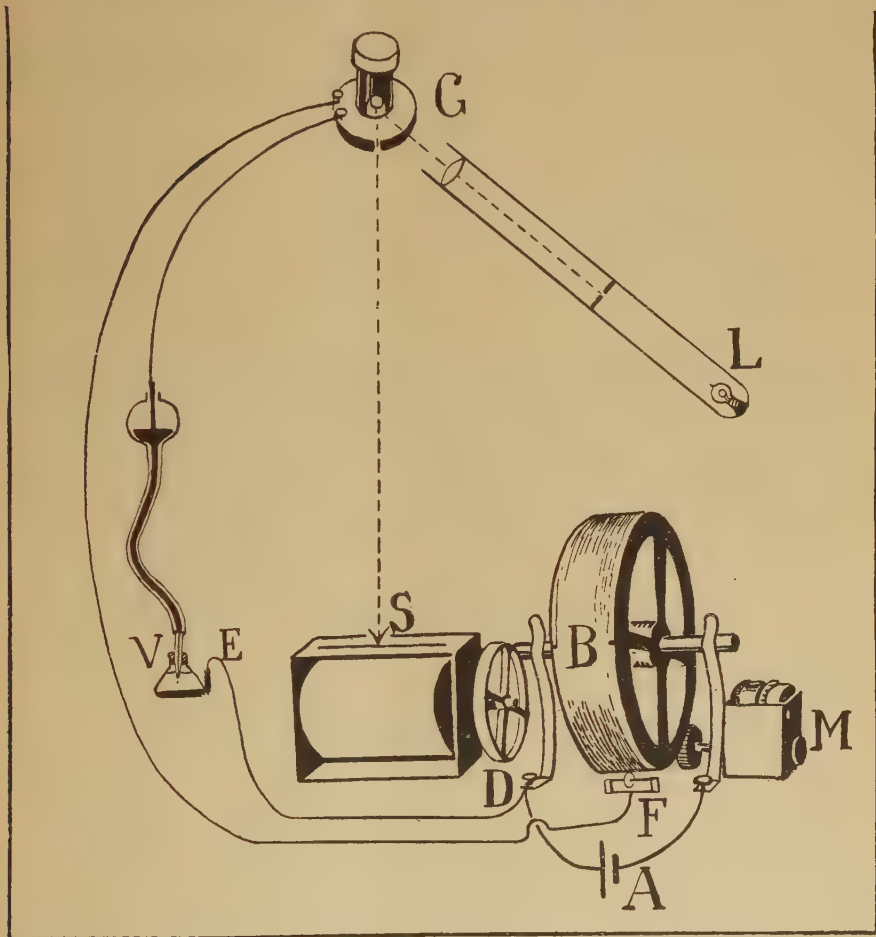


Fig. 901. Schema der polarographischen Apparatur.

3. Zwei Stöpselrheostate.

4. Ein empfindliches Spiegelgalvanometer, auf einen festen Tisch erschütterungslos gestellt.

5. Ein *Weston*-Normalelement und eine Normalkalomelektrode.

Alle diese Apparate gehören zur normalen Ausstattung eines Laboratoriums. Als spezielle Apparatur sind folgende Gegenstände zu bezeichnen:

6. Der Polarograph ist eine spezielle Einrichtung, die eine kontinuierliche automatische Registrierung ermöglicht. Die Apparatur wurde von *Heyrovský* und *Shikata* konstruiert (Fig. 900, 901 und 902).

Der Strom von einem Akkumulator *A* geht durch die Achsen in eine Walzenbrücke. Ein etwa 0.6 mm dicker Nickelwiderstandsdraht läuft in 20 Windungen an einer Holztrommel (40 cm im Durchmesser). Der positive Ast des Stromes wird von dem Kontakt *B* mit der Bodenschicht des Quecksilbers im Polarisiergefäß bei *E* verbunden. Von dem Schleifkontakt *F* wird der Strom über

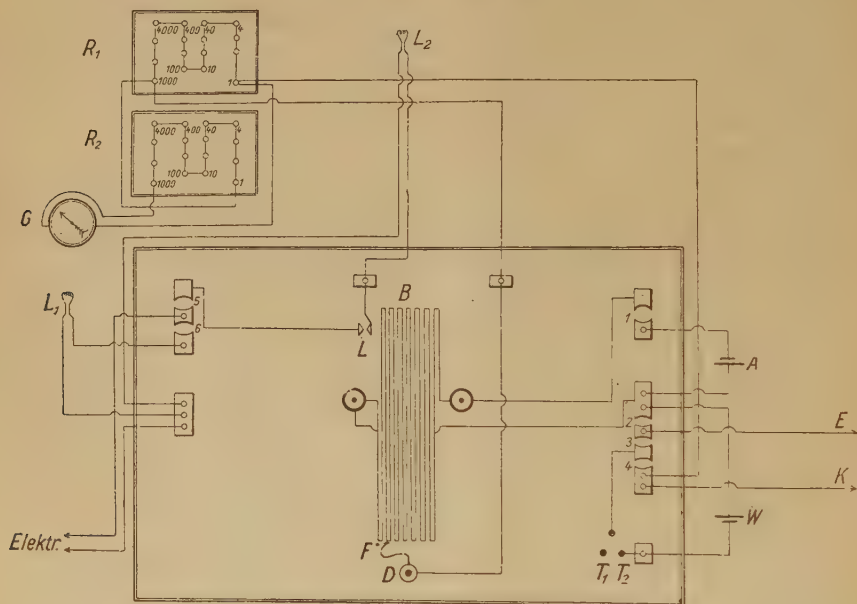


Fig. 902. Schema der Schaltung.

zwei Rheostate durch Galvanometer in das Quecksilberreservoir und dadurch zur tropfenden Kathode geführt. Die Walzenbrücke wird durch Uhrwerk *M* in Rotation gebracht und dabei der Schleifkontakt an dem Draht allmählich und gleichmäßig von 0 zu 2 oder 4 Volt (bei 2- oder 4voltigem Akkumulator) geschoben und dadurch die polarisierende elektromotorische Kraft von 0 auf 2 oder 4 Volt gebracht. Das auf dem Draht in konstanter Höhe laufende Röllchen (Schleifkontakt) kann man mit dem an der *Kohlrauschschen* Walzenbrücke vergleichen. Auch die Ablesung wird in derselben Weise durchgeführt. Der Spiegel des Galvanometers wird durch eine Spalte belichtet (Lampe *L*₁) und das reflektierte Bild der Spalte zeichnet an dem photographischen Papier direkt eine Kurve. Die Registriertrommel mit dem aufgewickelten photo-

graphischen Papier ist im Kasten geschlossen, in den das Licht nur durch die Spalte S das Papier treffen kann. Das Rad an der Achse der Registriertrommel wird an die Achse der Walzenbrücke festgedrückt, um gleichzeitige Beweglichkeit mit derselben zu erzielen. Von dem Verhältnisse der Durchmesser des Rades und der Achse hängt es ab, wievielmals langsamer sich die Registrier-

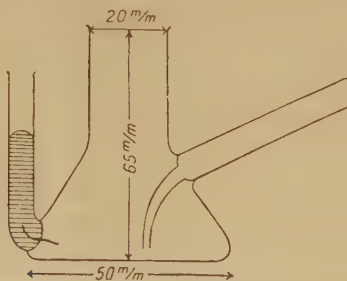


Fig. 903. Das Polarisationsgefäß (elektrolytische Zelle).

trommel bewegt. (Gewöhnlich 20mal langsamer als die Walzenbrücke.) Bei jeder Umdrehung der Walzenbrücke wird durch ein spezielles Kontakt L eine Lampe L_2 für kurze Zeit verbunden und die ganze Spalte S wird als markierende Voltlinie, jede 100 bzw.

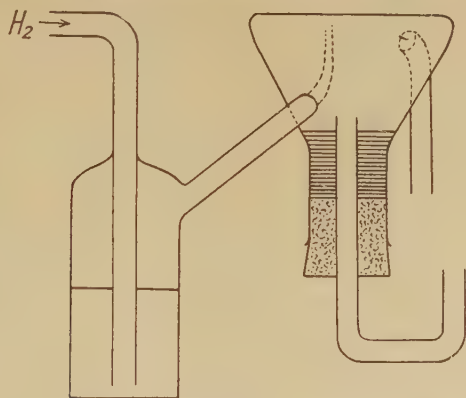


Fig. 904. Das inverse Polarisierungsgefäß.

200 Millivolt, an dem Polarogramm bezeichnet. Tasterkontakt T dient zur Messung der elektromotorischen Kraft des Akkumulators (bei Verbindung des Stöpselkontaktes 4) und des Bodenpotentials der Lösung (Stöpselkontakt 3). Linker Federkontakt T_1 , über Widerstand verbunden, dient für grobes Einstellen, rechter Federkontakt T_2 für Präzisierung der Messung. (Der Schleifkontakt wird an dem Draht so lange verschoben, bis der Galvanometerspiegel beim Drücken des Federkontaktes bewegungslos steht.)

7. Polarisiergefäße. Die Formgestalt und Größe der Gefäße ist am besten den Zeichnungen zu entnehmen (Fig. 903). Ein Gefäß von etwa 5 cm Bodendurchmesser faßt 30 bis 35 cm³ der Lösung. Der Boden wird mit so hoher Schicht von reinem trockenem Quecksilber bedeckt, daß der Kontakt vollständig eingetaucht ist.

Die Lösung wird übergossen und mit einem durchbohrten Gummistöpsel geschlossen, in welchen der Capillarheber eingesetzt wird (nicht in die Lösung getaucht); die Verbindung der Gefäße wird wie aus den Figuren ersichtlich vorgenommen.

Für die Fälle, wo die Lösung das Quecksilber angreifen und lösen könnte (Ammonium, Cyanide, stark saure Lösungen usw.), werden von Heyrovský anders konstruierte Gefäße empfohlen (noch nicht veröffentlicht), deren Form und Größe Fig. 904 darstellt. Die Flüssigkeit befindet sich in der Waschflasche, durch welche man Wasserstoff durchströmen läßt; dabei steht das eigentliche Polarisiergefäß in inverser Lage, und Quecksilber befindet sich über dem Stöpsel gesammelt. Wenn die Wasserstoffdurchströmung beendet ist, wird das Gefäß umgekehrt, das Quecksilber fällt auf den Boden des Polarisiergefäßes und die Lösung fließt von der Waschflasche in das Polarisiergefäß über. Da die Polarisation jetzt ganz normal in wenigen Minuten beendet werden kann, geht in der kurzen Zeit so wenig Quecksilber in die Lösung, daß der normale Verlauf der Kurve nicht gestört wird.

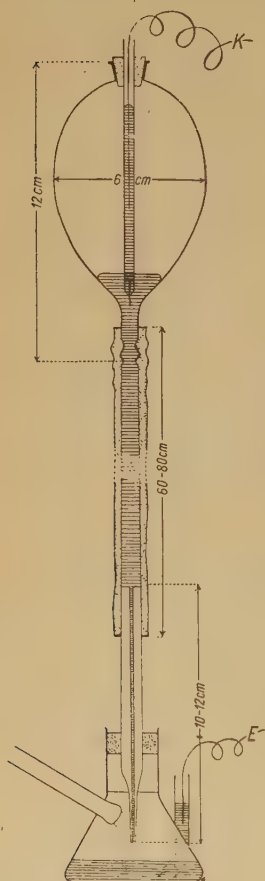


Fig. 905.

Die tropfende Kathode.

8. Tropfende Kathode. Der wichtigste Teil der Kathode ist eine gute Capillare, die man sehr vorsichtig selbst herstellen muß. Man sucht eine feine, möglichst dickwandige Capillarröhre von etwa 0,5 mm oder weniger des inneren Durchmessers, schneidet etwa 20 cm lange Stücke und zieht langsam möglichst feine, aber dickwandige Capillaren aus. Der ausgezogene Teil wird in der Mitte durchgeschnitten und das dicke Ende der Capillare in einen dickwandigen Gummischlauch (Vakuumröhre, 50 bis 80 cm lang) eingeschoben. Der Gummischlauch ist an der oberen Seite mit einem Kugelreservoir verbunden, das jetzt mit Quecksilber gefüllt wird (Fig. 905). Durch Heben des Reservoirs versucht man, ob und wie die

Capillare tropft. Es soll unter destilliertem Wasser in jeder fünften bis achten Sekunde ein Tropfen abreißen. Wenn das Quecksilber in großen Tropfen zu schnell tropft, ist die Capillare zu verwerfen; wenn die Tropfen zu langsam folgen, versucht man durch Abschneiden kurzer Stücke (0.5 cm) der Capillare die besten Bedingungen zu bekommen. Auch in den Fällen der eventuellen Verstopfung der Capillare hilft man sich durch Abschneiden kurzer Stücke so lange, bis die Tropfen noch nicht zu groß sind und nicht zu schnell folgen. Wenn die Kathode außer Gebrauch gestellt wird, wird die Klemme mit dem Reservoir möglichst niedrig eingeschraubt und das Capillarende immer nur unter destilliertem Wasser getaucht gehalten.

Der hohen Empfindlichkeit der Methode wegen soll das angewendete destillierte Wasser möglichst rein (ohne Cu, Sn, Ag) sein. Das in einem stark verzinnnten Kupferkessel langsam destillierte Wasser, wie es gewöhnlich im Laboratorium gebraucht wird, genügt. In speziellen Fällen (Alkalien und alkalische Erden in kleinen Konzentrationen) ist der CO_2 -Gehalt (p_{H}) zu berücksichtigen. Wenn möglich, soll man ausgekochtes Wasser zur Verdünnung verwenden, da anders sich Luftblasen an den Wänden der Glasgefäße ansetzen, die man nur durch kräftiges Schütteln abreißen kann. Das Quecksilber muß rein, speziell metalfrei sein. Als photographisches Bromsilberpapier (Größe 20×45 cm lang geschnitten) bewährte sich sehr gut Neobrom Nr. 3 (Neobrom, Fabrik photographischer Papiere, Brno (Brünn), Morava (Č. S. R.).

Auskünfte über die spezielle Apparatur (Polarograph) sind von dem Verfasser (*Dr. S. Prát*, Praha II, Benátská 433) oder in dem physikalisch-chemischen Institute Karls-Universität, Praha II, Preslova 1 (Tschechoslowakei) zu verlangen. Die Glasgeräte können von jedem geschickten Glaser geblasen werden. Eventuell notwendige Mustergefäße können von *R. Novák*, Glasbläser (Prag) Praha II, Žitná ul. 27, geliefert werden.

Wasserstoffdurchströmung.

Durch reinen trockenen Gummischlauch werden die Polarisiergefäße mit dem Wasserstoffgenerator verbunden. Die Durchströmung kann man am besten über die Nacht anstellen. Bei ruhigem, aber lebhaftem Wasserstrom genügen auch zwei Stunden. Salzlösungen kann man in den Gefäßen direkt aneinander anknüpfen und am besten an ein Holzgestell schief anstellen; sonst kann der Wasserstoff die Quecksilberschicht nur sehr schwer durchbrechen. Eine geeignete Einrichtung ist an den Figuren zu sehen (Fig. 907). Wenn man stark schäumende Flüssigkeiten unter-

suchen will, verursachen manchmal die Wasserblasen so starkes Schäumen, daß dann der Schaum in die Capillarheber mitgerissen wird und das folgende Gefäß verunreinigen kann. In diesem Falle müssen zwischen zwei Gefäße hohe enge Waschflaschen mit oder ohne Wasser eingereiht werden (Fig. 907).

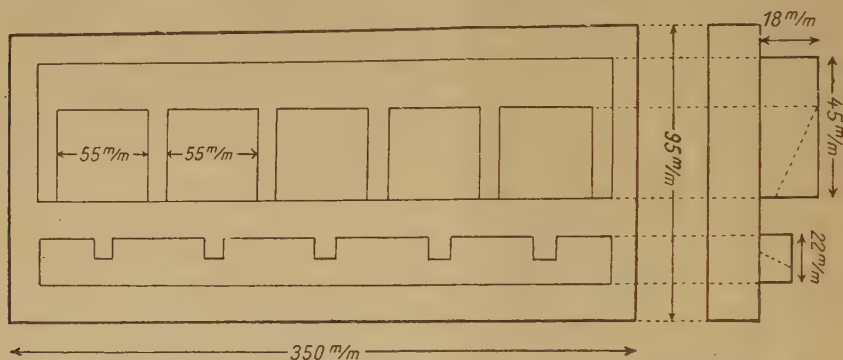


Fig. 906. Holzgestell für die Gefäße bei der Wasserstoffdurchströmung.

Für die Wasserstoffdurchströmung kann mit großem Vorteil, namentlich für besonders präzise Arbeiten, die „Hydrogenogen“-einrichtung von *Tamele-Bayerle* verwendet werden. Dadurch wird besonders reiner Wasserstoff von konstantem hohen Druck elektro-

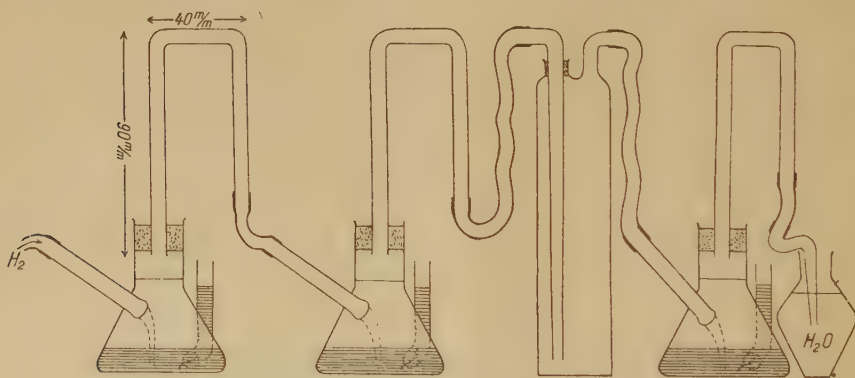


Fig. 907. Die Durchströmung mit Wasserstoff.

lytisch gewonnen. Die einfache Apparatur, die in der Tschechoslowakei bereits patentiert wurde, ist in *Chemické listy* 1924, 18, S. 389 bis 390, und *Chemical News* 131, Nr. 3428, Dezember 1925, S. 407, beschrieben.

Statt des Wasserstoffes können auch andere „innerte“ Gase verwendet werden: Leuchtgas, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff. Auskochen der Lösung oder Aussaugen mit der Luftpumpe kommen

für praktische Anwendung kaum in Betracht. Der Stickstoff wäre sehr geeignet, wenn seine sauerstofffreie Vorbereitung einfacher wäre. Bei Wasserstoff ist seine reduzierende Kraft manchmal (z. B. bei Kupfer) zu betrachten, bei Kohlensäure und Schwefelwasserstoff ist auf die Säurereaktion zu achten.

Variierung der Sensitivität.

In den angeführten Untersuchungen wurde ein Galvanometer von *Hartmann-Braun* Sensitivität 10^{-8} oder 10^{-9} und Widerstand 100 Ohm benutzt.

Zwei Stöpselrheostate, der eine als Vorwiderstand, der andere als Shunt zum Galvanometer geschaltet, ändern das Verhältnis der Widerstände in dem Galvanometerstromkreis und dienen dadurch zur Regulierung der Sensitivität. Zwei Serienrheostate (1 Ohm bis 4000 Ohm, im ganzen 11.111 Ohm) von *Hartmann-Braun* können mit Vorteil zu diesem Zwecke benutzt werden. Die Verkleinerung der Sensitivität leistet Ähnliches, was die Verdünnung der Lösung herbeiführen könnte (Verschiebung des Wendepunktes, proportionale Verkleinerung der Welle). Wenn z. B. der Widerstand des Galvanometers 100 Ohm beträgt, wählt man die ausgeschalteten Widerstände am besten in folgendem Verhältnis:

Galvanometer und Rheostat I Ohm	Rheostat I Ohm	Rheostat II Ohm	Sensitivität
100	0	10.000	maximal 1
200	100	200	$\frac{1}{2}$
1.000	900	100	$\frac{1}{10}$
10.000	9.900	100	$\frac{1}{100}$
10.000	9.900	10	$\frac{1}{1000}$

Es empfiehlt sich besonders bei verdünnten Lösungen, höchstens ein Fünfzigstel der Sensitivität zu benutzen, bei einem Hundertstel und besonders noch niedrigerer Sensitivität treten leicht verschiedene Störungen auf; die Elektrolyse ist nicht mehr vollständig reversibel, und das Quecksilber kann nicht mehr durch bloßes Waschen gereinigt und nochmals benutzt werden. Nur in besonderen speziellen Fällen können niedrige Sensitivitäten mit Vorteil verwendet werden¹⁾.

Durchführung der Polarisation.

1. Der Akkumulator soll wenigstens zehn Minuten vor der Messung verbunden werden (Kontakt 1) (Schaltungsschema Fig. 902).

¹⁾ Selbstverständlich müssen die Galvanometer adjustiert werden, um bessere Dämpfungen zu erzielen.

2. Kontakt in 4, Messung der elektromotorischen Kraft des Akkumulators (an den Rheostaten maximale Sensitivität eingeschaltet). Der Akkumulator wird mit einem Standardelement (Weston) verglichen, und die Verbindung mit Kontakt 4 hergestellt (Vorsicht in der Richtung des Stromes bei Schaltung!). Der Schleifkontakt (Röllchen) wird an dem Widerstandsdraht so lange verschoben, bis beim Drücken des Federkontaktes T_1 und dann T_2 der Galvanometerspiegel bewegungslos steht. Die Lage des Schleifkontaktes ist als *akk* in die Protokolle einzutragen.

3. Vorbereitung für die Aufnahme. Bei rotem Licht wird das photographische Papier eingestellt und die Kassette (Kasten mit photographischem Papier; Schieber) geschlossen; der Schleifkontakt an der Walzenbrücke wird auf Null gesetzt, das angezogene Uhrwerk durch Federheben an die Trommel gedrückt; die Registriertrommel gleichfalls auf Null gesetzt, die Achse zugeedrückt und festgeschraubt; das Galvanometer (gut justiert, in horizontaler Lage) wird belichtet (Kontakt 6), die Anode bei *E* verbunden. Die Sensitivität wird eingestellt, der Stöpselkontakt 4 ausgezogen und 2 verbunden. Der Wasserstrom wird unterbrochen, aber alle Gefäße bleiben in nicht veränderter Verbindung mit dem Wasserstoffapparat. Das letzte Gefäß wird horizontal gestellt, der Capillarheber vorsichtig ausgezogen und möglichst rasch (Luft darf in das Gefäß nicht hineindringen) durch die bereits tropfende Capillare der Kathode ersetzt (das Capillarende unter die Oberfläche reichend). Das Quecksilberreservoir wird so weit gehoben, daß das Quecksilber langsam und regelmäßig in Intervallen von drei bis fünf Sekunden tropft. Das Bild der Spalte von dem Galvanometerspiegel wird an der Registriertrommel auf Null geschoben (Bewegung des Galvanometerspiegels) und Kontakt 5 verbunden. Nach der Kontrolle der Sensitivität und aller Kontakte (Anode, Kathode, Kontakt 1, 2, 5, 6) wird bei gedämpftem oder gelbem Licht der Schieber der Kassette ausgezogen, das Uhrwerk in Gang gesetzt und die Aufnahme beginnt; man beobachtet das Vorgehen des Lichtbildes an der Spalte der Kassette. Wenn der Spiegel so große Schwankungen durchgegangen ist, daß das Licht von dem Papiere verschwindet, wird das Uhrwerk eingestellt. Wenn man hoffen kann, daß die Welle nicht das Ende bedeutet und nicht besonders zu hoch ist, kann man beim stehenden Uhrwerk den Galvanometerspiegel wieder zum anderen Ende der Horizontalspalte (wie am Anfange der Polarisation) bringen. Wenn man das Uhrwerk wieder in Gang setzt, kann man die Aufnahme fortsetzen, bis das Licht wieder die Papierbreite überschreitet.

Nach Beendigung der Aufnahme wird die Spalte (Kassette) zugeschoben. Der Strom wird unterbrochen (Stöpselkontakt 2),

die Capillare von dem Stöpsel des Polarisiergefäßes herausgezogen, möglichst schnell durch den Capillarheber, der jetzt unter die Oberfläche der Lösung tauchen muß, ersetzt und dadurch für Anodenpotentialmessung vorbereitet. Inzwischen wird die Capillare unter destilliertem Wasser gehalten, und erst nachher, wenn sie eine Zeit unter Wasser tropfte, kann das Reservoir mit dem Quecksilber heruntergeschoben und dadurch das Tropfen eingestellt werden.

Bodenpotentialmessung.

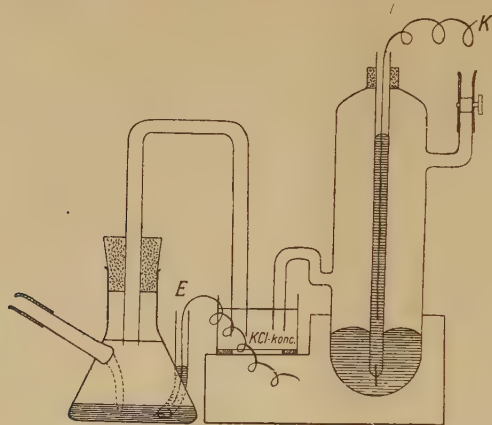
Die Capillare wurde, wie schon oben angegeben, von dem Stöpsel des Polarisiergefäßes herausgezogen, und möglichst schnell durch den Capillarheber, der jetzt unter die Oberfläche der Lösung taucht, ersetzt. Durch den Wasserstoffstromdruck wird die Lösung blasenfrei in den ganzen Heber eingepreßt und blasenfrei in konzentriertes Kaliumchlorid getaucht. Mit dieser Lösung steht eine Normalkalomelektrode in Verbindung. Die Quecksilberbodenschicht bleibt stets mit dem positiven Pol des Akkumulators verbunden und der Draht von der Kathode wird in die Kalomelektrode übergeführt (Fig. 908). Die Walzenbrücke wird durch Entschrauben der Registriertrommel und Verschieben des Uhrwerkes frei beweglich gemacht. Am Polarograph wird Kontakt 3 geschlossen und mit dem Taster *T* und durch Bewegen des Schleifkontaktes an der Walzenbrücke die Stelle gefunden, wo der Galvanometerspiegel beim Schließen des Stromes bewegungslos bleibt. Diese Ablesung ist in die Protokolle als *p* einzutragen.

Die Bodenpotentialmessung ist deswegen notwendig, damit wir alle gemessenen Werte auf das gewählte Nullpotential überführen können, da bei veränderlichem Potential der Quecksilberschicht als Anode die erhaltene Werte nicht direkt vergleichbar wären. Als Standard wurde die n-Kalomelektrode gewählt, mit der wir dann alle Werte vergleichen. (Vgl. weiter die Berechnung.)

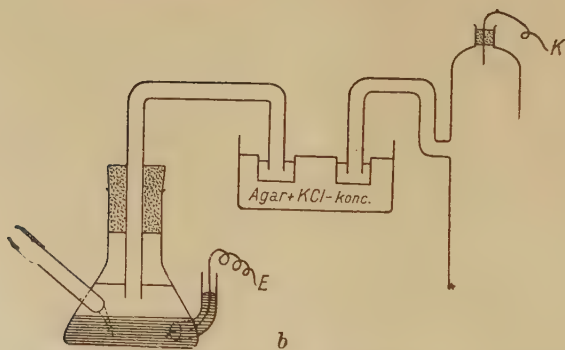
Jetzt kann beim roten Licht das Papier herausgenommen und wie eine gewöhnliche photographische Kopie entwickelt und fixiert werden. Es erübrigt sich auf die Möglichkeit einzugehen, das Papier zu sparen und eine Trommelwindung für mehr als eine Kurve zu benutzen. Es muß den Einzelfällen, dem zu erwartenden Verlauf der Kurve und der Persönlichkeit des Experimentators überlassen bleiben, die Grenzen zu schätzen, in denen die Kurven in ihrem Verlauf sich nicht überdecken oder unangenehm interferieren. Es möge nur erwähnt werden, daß man besser tut, bei weiteren Aufnahmen die Voltlinien nicht mehr zeichnen zu lassen (Kontakt 5 unterbrochen) und nur die eventuelle Verschiebung gegen Null zu berücksichtigen. Wenn wir sicher sind, daß in der Lösung keine Kationen mit niederen Ausscheidungspotentialen vorliegen, braucht

man selbstverständlich nicht von Null an zu beginnen, sondern z. B. von 5 — Draht (1 Volt bei 4 Volt Akkumulatormessung).

Werden mehrere Kurven auf einem Papier registriert, kann man die einzelnen Kurven durch ein-, zwei- oder dreimalige „Unterbrechung“ markieren, wenn man bei der Aufnahme durch Einschalten z. B. eines Pappdeckels die Spalte auf fünf bis sechs Sekunden verdunkelt.



a



b

Fig. 908 a und b. Verbindung bei der Bodenpotentialmessung.

Gut durchgeführte Polarogramme sind so deutlich wie Tusche-Zeichnungen und können ohne jede Änderung direkt reproduziert werden.

B e r e c h n u n g .

An dem Polarogramm bezeichnen wir die Vertikallinien bei zweivoltigem Akkumulator mit 0.1, 0.2, 0.3 usw., bei viervoltigem 0.2, 0.4, 0.6 usw. Volt. Bei den Wendepunkten der Kurve führen wir eine 45°-Tangente und bestimmen den Punkt der Berührung.

Wenn die Bodenpotentialablesung positiver als das der Bezugselektrode (größer als die Ablesung bei der Messung des Akkumulators gegen das *Westonsche* Element) ist, subtrahieren wir die Differenz dieser beiden Ablesungen von der Zahl, die dem Wendepunkt der Kurve entspricht. Wenn die Werte für Bodenpotential kleiner als die für Akkumulatormessung sind, so addieren wir die Differenz zu der Ablesung der Wendung. Bei viervoltigem Akkumulator wird (in beiden Fällen) die Differenz: Akkumulator minus Potential mit 2 multipliziert und erst dann addiert oder subtrahiert.

Beispiel A (vgl. Fig. 909):

Kurve 1. 1×10^{-4} Pb Cl₂ in 1×10^{-2} Ca Cl₂.

Messung der elektromotorischen Kraft des Akkumulators:

Akkumulator = 500. Messung des Bodenpotentials $p = 541$.

Akk. minus $p = 0.500 - 0.541 = -0.041$.

Viervoltiger Akkumulator $0.041 \times 2 = 0.082$.

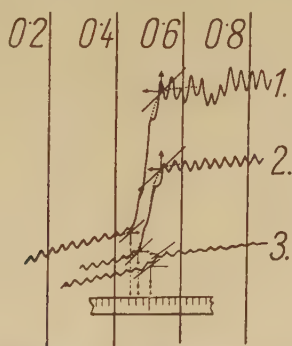


Fig. 909. Bleilösungen (Bleichlorid) verschiedener Konzentration in 0.01 Mol. Calciumchlorid. Polarographische Kurven. Erklärung im Text.

Wendepunkt der Welle bei der Berührung der Kurve mit der Tangente: $t = 0.450$.

$$\begin{array}{r} 0.450 \\ - 0.082 \\ \hline 0.368 \end{array}$$

$$\pi = 0.368 \text{ Volt.}$$

Die Wendepunkte niedrigerer Wellen sind der größeren Verdünnung des Bleies wegen entsprechend verschoben.

Höhe der Welle bei der Kurve 1 ist 56 mm und bedeutet bei der angewendeten Apparatur Bleikonzentration 10^{-4} molekular.

Kurve 2. Welle 32 mm bedeutet bei der angewendeten Apparatur etwa eine Hälfte der Konzentration 1, also etwa 5×10^{-5} .

Kurve 3. Welle etwa 5 mm bedeutet bei der angewendeten Apparatur etwa ein Zehntel, also 1×10^{-5} .

Beispiel B.

0.01 molekulare Lösung von Trimethylsulfonjodid.

Akk. = 498.

$p = 375$.

Akk. minus $p = 0.498 - 0.375 = + 0.123$.

Viervoltiger Akkumulator $0.123 \times 2 = 0.246$.

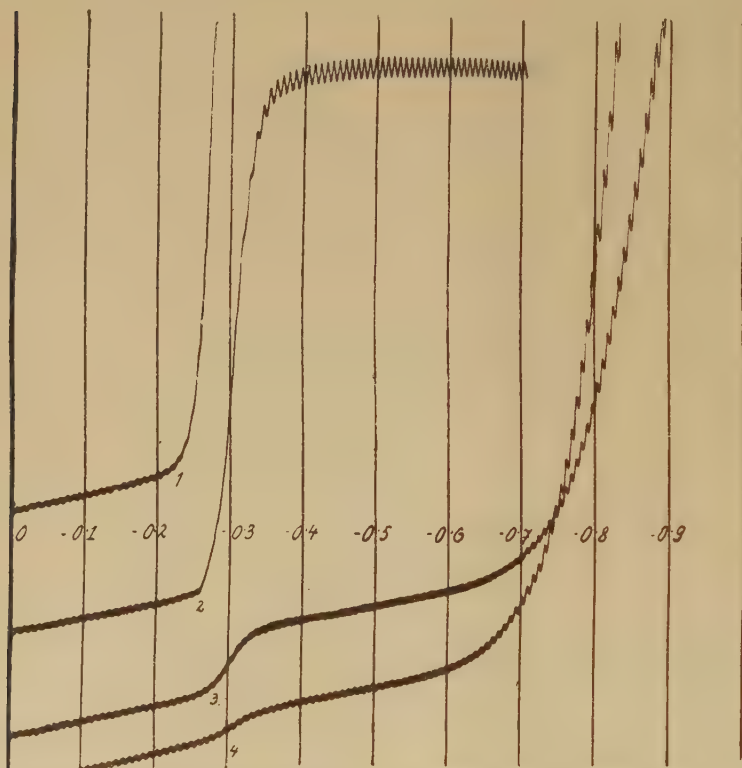


Fig. 910. Polarographische Kurven. Verschiedene Konzentrationen von Zn Cl_2 .

- | | | | |
|----|--------------------|---------------|-----------|
| 1. | Zn Cl_2 , | Konzentration | 10^{-3} |
| 2. | " | " | 10^{-4} |
| 3. | " | " | 10^{-5} |
| 4. | " | " | 10^{-6} |

alles ein Gram-Äquivalent in einem Liter in 0.1normaler Salzsäure gelöst.

Wendepunkt der Welle bei der Berührung der Kurve mit der 45°-Tangente $t = 1.570$.

$$\begin{array}{r}
 1.570 \\
 + 0.246 \\
 \hline
 1.816 \\
 \pi = 1.816 \text{ Volt.}
 \end{array}$$

Wenn wir bei der Bodenpotentialmessung $+0.123$ messen, bedeutet das eigentlich -0.123 Volt von der Normalkalomel-elektrode, und deswegen ist dieser Wert zu den kathodischen Abscheidungspotentialen (also negativen!) zu addieren.

Wenn die elektromotorische Kraft des Akkumulators von 2 oder 4 Volt bedeutend abweicht oder besonders bei genauen Messungen muß man berücksichtigen, daß die Voltlinien nicht genau 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 usw. entsprechen und deswegen bezügliche Prozente addieren oder subtrahieren. Meistens ist dies aber nicht notwendig, da andere Fehler viel größer ausfallen können, und wenn die elektromotorische Kraft des Akkumulators bedeutender sinkt, eine Ladung unbedingt notwendig ist. Jedenfalls muß man genau beachten, daß die in der folgenden Tabelle angegebenen Zahlen meistens Annäherungswerte darstellen und auch bei ganz ähnlich zusammengestellter Apparatur um 20 bis 30 Millivolt abweichen können. Sie sind aber für jede Apparatur ein für allemal durch eine verlässliche Standardlösung zu kontrollieren.

Ausscheidungspotentiale (π) der Metalle (Me) an der tropfenden Quecksilberkathode. π bedeutet die Ausscheidungspotentiale einer Molarlösung, π' die Lage der Welle, welche durch Spuren der Metalle ($Me \cdot 10^{-5}$ Grammäquivalent im Liter) in neutralen oder schwach sauren Lösungen hervorgerufen wird, π'' die Lage der Welle in alkalischen Lösungen (1 n-Na OH). (Siehe Tabellen S. 1428/29.)

Bei der Verdünnung der Lösung werden die Ausscheidungspotentiale und die Wellen nach rechts verschoben, und zwar bei einwertigen Kationen um etwa 60 Millivolt (theoretisch 0.058 Volt), bei zweiwertigen Kationen um 30 Millivolt (theoretisch 0.029 Volt), bei dreiwertigen um etwa 20 Millivolt (theoretisch 0.019 Volt) bei zehnfacher Verdünnung. Eine Ausnahme tritt bei Wasserstoff hervor, dessen Verschiebungen der Überspannung wegen 110 Millivolt betragen. Durch diese Verschiebung kann die Stellung in der Reihe, in der die Kationen zur Ausscheidung gelangen, durch Verdünnung geändert werden. Diagramm 911 veranschaulicht die Verhältnisse, unter denen die Alkalien und alkalische Erden ausgeschieden werden. Da man wenigstens 30 Millivolt Entfernung braucht, um einzelne Wellen gut unterscheiden zu können, kann man sehen, daß unter gewöhnlichen natürlichen Bedingungen, wo meistens nur Gemische von Alkalien und alkalischen Erden vorkommen, diese durch die polarographische Methode nicht unterschieden werden können. Die Konzentrationsbedingungen, unter denen die polarographische Analyse anwendbar wäre, können dem Diagramm entnommen werden.

Bei Verminderung der Empfindlichkeit des Galvanometers werden alle Biegungen der Kurve auch nach rechts verschoben und weniger markant (flache Wellen).

Ausscheidungspotential πm von 1 Mol neutraler Lösung Volt		Die Lage der Welle bei 10 ⁻⁵ Grammequivalent Me in 1 l der Lösung		E. P. elektroly- tisches Po- tential des Metalls Me von normaler Kalomel- elektrode Volt	A die Affinität des Metalls Me zum Quecksilber (in Volt $\times$ Faraday)
		π' in neutraler oderschwach saurer Lösung	π'' in Mol Na OH gelöst		
π					
Li	— 2.023	—	—	— 3.304	1.281
Ca	— 2.047	—	—	— 3.05	1.03
Mg	— 1.903	—	—	?	—
K	— 1.883	—	—	— 2.998	1.138
Sr	— 1.962	—	—	?	—
Na	— 1.860	—	—	— 3.208	1.325
Cs	— 1.837	—	—	?	—
Rb	— 1.796	—	—	— 3.205	1.409
NH ₄	— 1.787	—	—	?	—
N(CH ₃) ₄	— 1.880	—	—	?	—
N(C ₂ H ₅) ₄	— 1.936	—	—	?	—
Ba	— 1.761	—	—	?	—
Cr _{II}	(— 1.42)	— 1.585	—	?	—
Mn _{II}	— 1.326	— 1.500	—	— 1.357	0.031
Al _{III}	(— 1.32)	—	—	— 1.62	0.3
Fe _{II}	— 1.114	— 1.272	— 1.53	— 0.714	— 0.400
H	— 1.10	— 1.54	—	—	—
Co _{II}	(— 0.9)	— 1.200	— 1.41	?	—
Ni _{II}	(— 0.7)	— 1.060	—	?	—
Zn _{II}	— 0.865	— 1.020	— 1.38	— 1.043	0.678
In _{III}	— 0.503	— 0.600	— 1.10	— 0.660	0.156
Cd _{II}	— 0.348	— 0.590	— 0.80	— 0.683	0.335
Sn _{II}	— 0.285	— 0.440	— 1.15	— 0.429	0.134
Pb _{II}	— 0.264	— 0.430	— 0.78	— 0.415	0.151
Tl _I	— 0.151	— 0.432	— 0.432	— 0.613	0.462
As	(— 0.1)	(— 0.5)	—	—	—
Sb	— 0.04	— 0.180	(— 1.2)	—	—
Bi	$\pm$ 0.00	— 0.140	(— 0.65)	—	—
Cu _{II}	+ 0.210	+ 0.050	?	+ 0.60	0.150

	Konzentration Mol.	π Volt
Trimethylsulfinjodid . . .	0.1	— 1.764
	0.01	— 1.816
	0.001	— 1.896
Trimethylsulfinhydroxyd .	0.1	— 1.800
	0.01	— 1.858
	0.001	— 1.924
		— 1.970
Triäthylsulfinjodid	(0.01)	(— 1.578)
	0.01	— 1.906
	0.001	— 1.976
Triäthylsulfinhydroxyd . .	0.1	— 1.850
	0.01	— 1.934

	Konzentration	gelöst in	π Volt
Chinin (Max. d. Welle)	3×10^{-5} Mol.	0.1 n-Li Cl in 10^{-4} HCl	— 1.910
Dto.	3×10^{-5} Mol.	0.1 n-Li Cl in 10^{-4} Li OH	— 1.893
„	3×10^{-6} Mol.	0.1 n-Li Cl in 10^{-4} Li OH	— 1.932

Isovaler- aldehyd .	1.868×10^{-3} Mol.	0.1 Mol. NH_4 Cl	— 1.553
------------------------	-----------------------------	---------------------------	---------

Furfurol ..	0.002 %	0.1 Mol. NH_4 Cl	— 1.239
-------------	---------	---------------------------	---------

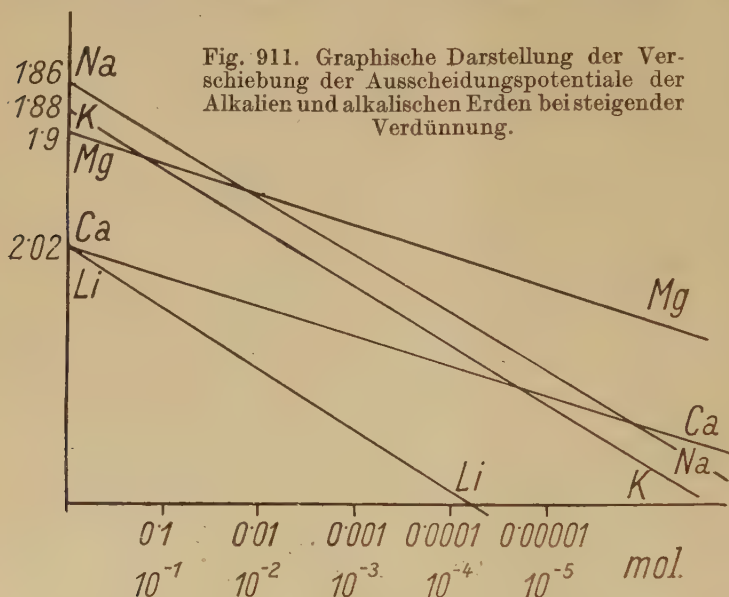
Isobutyl- aldehyd .	1 %	0.1 Mol. NH_4 Cl	— 1.056
------------------------	-----	---------------------------	---------

Nitrobenzol	4.47×10^{-4}	0.1 n-HCl	— 0.109
„	4.47×10^{-4}	0.001 n-HCl in 0.1 n-KCl	— 0.227
„	4.47×10^{-4}	0.001 n-Na OH in 0.1 n-KCl	— 0.615
„	4.47×10^{-4}	0.1 n-KCl	— 0.576

Pyridin ...	0.1251 Mol.	0.1 Mol. KCl	— 1.673
-------------	-------------	--------------	---------

WO_3	—	1 n-HCl	— 0.900
-------------------------	---	---------	---------

Je verdünnter die Lösung ist, desto größer wird der innere Widerstand der elektrolytischen Zelle (des Polarisiergefäßes). Deswegen verdünnen wir, wenn möglich, die Lösung nicht mit reinem Wasser, sondern mit einem Elektrolyt (z. B. $n/10$ KCl, Li Cl oder ähnlich). In stark verdünnten Lösungen verkleinern sich des großen Widerstandes wegen alle Wellen, denn die Höhe der Welle hängt nicht nur von dem Widerstand des Galvanometers und der Rheostate ab, sondern auch vom inneren Widerstand der elektrolytischen Zelle (d. i. Leitfähigkeit der Lösung, Dimension und Entfernung der Elektroden), falls dieser sehr groß wird. In gut leitenden Elektrolytlösungen (wenigstens 10^{-3} Mol. und kon-



zentrierteren) wird der obige Effekt des inneren Widerstandes vernachlässigbar. Die Temperaturunterschiede im Bereich 5 bis 10° C verursachen auch nur vernachlässigbare Schwankungen. Die Dimensionen der Welle hängen auch von der Schnelligkeit des Tropfens ab; ein Optimum wurde diesbezüglich gefunden bei drei bis vier Sekunden Tropfzeit; man soll deswegen bei allen Messungen immer ungefähr die gleiche Tropfgeschwindigkeit anwenden (durch Heben des Quecksilberreservoirs regulierbar).

Die Höhe der Wellen ist für jede gegebene Apparatur durch eine Standardlösung ein für allemal zu kontrollieren und dann zu achten, daß nichts in der ganzen Apparatur (Lage der Lampe) verschoben wird.

Ein nicht zu unterschätzender Vorteil der polarographischen Analyse ist auch der, daß nach durchgeführter Polarisation die

Lösung vollständig unverändert vorliegt, und so kann man z. B. nach der Feststellung der Schwermetalle dieselbe Lösung zur eventuellen chemischen Analyse (Mikroanalyse) oder zur Titration des Calciums usw. verwenden. In diesem Falle ist es notwendig darauf zu achten, daß nach der Potentialmessung beim Heben des Stöpsels mit dem Heber die konzentrierte KCl-Lösung in das Gefäß nicht überfließt; bei Verwendung von Hebern mit gleich langen Armen, wie aus den Figuren ersichtlich, hat man dies nicht zu befürchten (oder man kann sich einer durch Fig. 908b dargestellten Einrichtung bedienen). Sehr vorteilhaft ist auch die Tatsache, daß die untersuchten Lösungen nicht filtriert werden müssen, da Opazität und Trübung, beliebige Färbung und auch eventuell Sedimentation nicht schädlich wirkt.

Einige Beispiele der Anwendung.

Schon in den ersten Arbeiten über die reversible Elektrolyse an der tropfenden Kathode wurde darauf aufmerksam gemacht, daß diese Untersuchungen nicht nur für die Theorie (Elektrodenreaktionen und Gleichgewichte, Überspannungen usw.) wichtig sind, sondern daß sich (namentlich durch Konstruktion der automatischen Registration durch den Polarograph) die polarographische Methode als qualitative Elektroanalyse und in bestimmten Fällen auch als gleichzeitige qualitative und quantitative Elektroanalyse (und zwar Mikroanalyse) anwenden läßt. Trotzdem durch weitere Arbeiten die genaue Methodik dieser Bestimmungen ausgearbeitet wurde und die Anwendungsmöglichkeiten sehr erweitert wurden, kann man alle die Fälle, wo die Methode benutzt werden kann, gar nicht übersehen. Wie gesagt, kann man die polarographische Methode in einigen Fällen als gleichzeitige qualitative und quantitative analytische Methode — auch in Gemischen — und deswegen in allen den Fällen anwenden, wo eine Analyse notwendig ist; wobei manchmal die polarographische Analyse durch ihre Empfindlichkeit die Grenzen der chemischen Analyse überschreitet, abgesehen auch davon, daß die automatische Registrierung die ganze Analyse sehr einfach macht und in sehr kurzer Zeit durchführt. Es möge hier aber kurz auch auf weitere Anwendungsmöglichkeiten hingewiesen werden, die eine noch ganz offene Frage darstellen und der Ausarbeitung erst bedürfen. In der Biologie handelt es sich sehr oft nur um relative Werte oder um eine Vergleichung. Man kann von verschiedensten Flüssigkeiten polarographische Kurven aufnehmen und dann eventuelle Veränderungen verfolgen. Jede Änderung im Verlaufe der Kurve bedeutet die Änderung in der Zusammensetzung, und diese Angabe ist auch in den Fällen nicht wertlos, wenn wir die Veränderungen nicht chemisch definieren können. Als Beispiel können einige Angaben

über Bodenextrakte angeführt werden. Bei 65 bis 70° getrockneter Boden wurde mit Wasser übergossen (10 g Erde mit 100 cm H₂O) und öfters durchgeschüttelt. Nach 24 Stunden wurde Flüssigkeit abgossen, in Eprouvetten noch vollständiger sedimentieren gelassen und die Lösung ohne Filtration polarisiert. Ein Teil derselben Probe wurde im Autoklav bei 2 Atm. Überdruck 15 Minuten erhitzt (dabei werden die Proben nur ganz wenig naß). Von den sterilisierten Proben wurde wässriges Extrakt in derselben Weise gewonnen, wie von den unsterilisierten. Die Abbildung zeigt sehr deutliche Unterschiede. Das die Bodenbedingungen durch Trocknen und Sterilisieren stark beeinflußt werden, ist aus biologischen

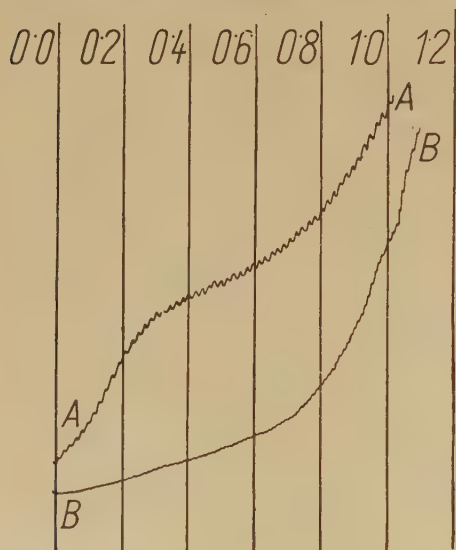


Fig. 912.

Polarographische Kurven
wässriger Bodenextrakte
(Gartenerde).

A = Extrakt von getrockneter Erde; B = Extrakt von derselben Bodenprobe, welche aber für 15 Minuten im Autoklaven bei 2 Atmosphären Überdruck erhitzt wurde.

Versuchen wohlbekannt (z. B. in der letzten Zeit Káś¹⁾, chemisch aber kaum definierbar (Fig. 912).

Wir wissen bisher gar nichts über die diagnostische Anwendungsmöglichkeit in der Medizin. Es ist aber möglich, daß bestimmte Körperflüssigkeiten (Serum, Harn und andere Exkrete) charakteristische Kurven ergeben, die durch verschiedene Zustände (Krankheiten) wieder charakteristisch verändert werden können. Es ist aber besser, hier einige Beispiele anzuführen, wo diese Methodik bereits praktische Anwendung gefunden hat.

Anorganische Kationen in reinen Lösungen.

Die Grenzen der Anwendung der polarographischen Methode, wenn man mit höchst erreichbaren Empfindlichkeiten arbeiten will,

¹⁾ Káś: Sborník československé Akademie Zemědělské. 1. A. 89 (1926).

sind an einer Seite durch das unedelste Lithium (Ausscheidung aus einer Normallösung bei -2.023 Volt), an anderer Seite durch Beginn der Oxydation des Quecksilbers ($+0.2$ Volt) gegeben. Noch nicht veröffentlichte Versuche von *Heyrovský* und *Dr. Bloch* ergeben aber, daß man mit geringeren Empfindlichkeiten ($1/_{100}$, eventuell noch weniger) über die Welle der Alkalimetalle ein Kathodenpotential etwa -2.8 Volt erreichen kann, wo sich Wasserstoff auch von neutralen und alkalischen Lösungen abscheidet. Quecksilber, Silber, Gold, Platin, dreiwertiges Eisen werden durch die Einführung von Wasserstoff in die Lösung reduziert, eventuell an der Quecksilberoberfläche niedergeschlagen. Dadurch wird die Bestimmung ihrer Verbindungen unmöglich, das bedeutet aber gleichzeitig, daß diese Ionen auf die Bestimmungen anderer Verbindungen gar nicht störend einwirken (selbstverständlich in nicht zu hoch konzentrierten Lösungen). In Lösungen von weniger edlen Metallen (Alkalien und alkalischen Erden) kann man Spuren von edleren Metallen (Schwermetallen) mit der Empfindlichkeit bis $1:1,000,000$ bestimmen. Wenn in der Lösung edlere Komponenten in überwiegender Menge vorhanden sind (z. B. wenig Mangan in Kobaltlösungen), kann man die weniger edlen (d. i. positiveren) Bestandteile, die später zur Ausscheidung kommen, nur in dem Falle bestimmen, wenn ihre Konzentration wenigstens 3% ausmacht.

Der Einfluß der Anionen ist in einer Arbeit von *Gosman* diskutiert. Chloride und Sulfate können in allen Fällen verwendet werden. Da verdünnte Nitrate und Chlorate bei etwa 1.0 bis 1.5 Volt (je nach der p_H der Lösung) selbst reduziert werden, müssen die als Nitrate zu bestimmenden Kationen die Ausscheidungspotentiale niedriger als 1.0 Volt haben. Das bedeutet, das Nitrate von Cd, Tl, Pb, Bi, Cu usw. dieselben Ergebnisse liefern müssen wie z. B. Lösungen der betreffenden Chloriden. Da in den Lösungen von Nitraten das Bodenpotential (der Quecksilberschicht) immer stark positiv ist, ist es in einigen Fällen vorteilhaft, die Nitrate zu der Untersuchung heranzuziehen, da z. B. in dem Falle von Cu der Wendepunkt der ersten Welle an der Kurve etwas rechts verschoben liegt und genauer bestimmt werden kann als in Chloriden.

Was die Messungen der Wasserstoffionenkonzentrationen mit Hilfe des Polarographen betrifft, kann nur an die Abhandlung von *Herasymenko* verwiesen werden. Fig. 2 und 3 bei *Herasymenko* zeigen, daß die H-Ionen in Konzentrationen 10^{-4} bis 10^{-6} ganz ähnliche Wellen verursachen wie die Metallkationen.

Die Grenzen der Empfindlichkeit der polarographischen Methode wurden durch die letzten Untersuchungen sehr verschoben und für einige spezielle Fälle besonders gesteigert. *Nejedlý* (Dissertation) hat bei höheren Temperaturen und mit sehr

empfindlichem Galvanometer gearbeitet und dadurch noch 10^{-7} Grammäquivalente in 1 l, d. i. 0.0001 mg Pb, in den 10 cm³ der Lösung des Polarisiergefäßes festgestellt (im Druck).

Indium kann man in der Konzentration 10^{-5} Grammäquivalent in 1 l (d. h. 0.010 mg in 25 cm³) der Lösung noch mit einer

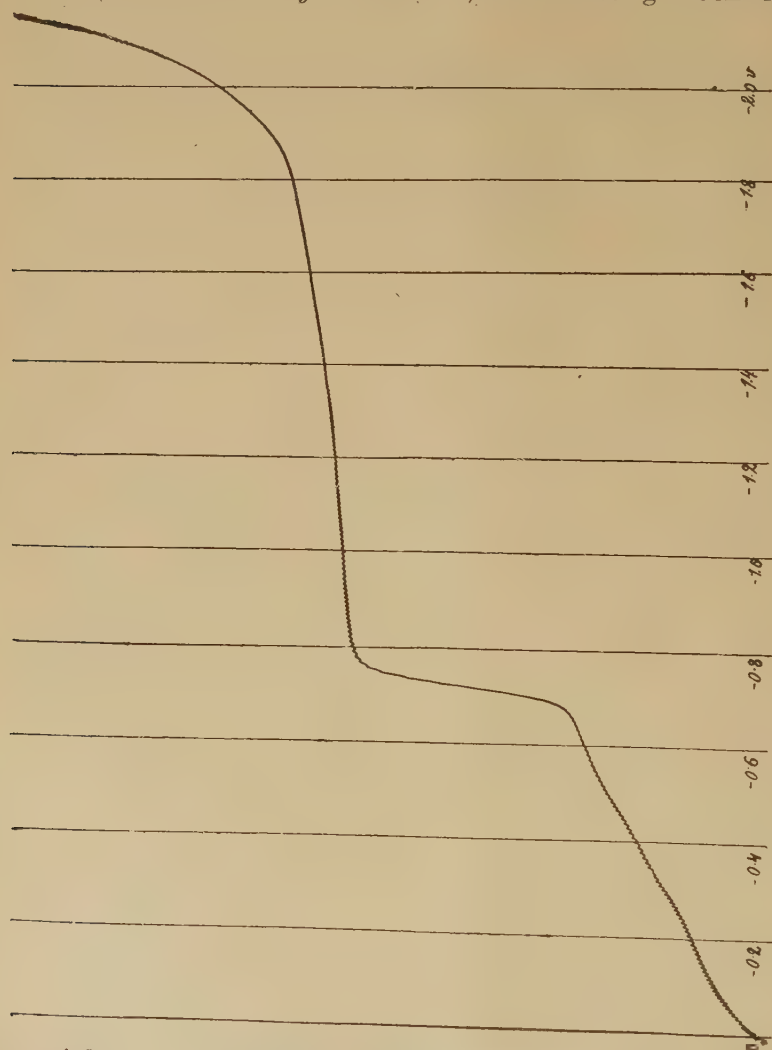


Fig. 913. Spur von Pb in Ce SO₄.
5. 10^{-5} Gram-Äquivalent Blei in einem Liter von 0.25 norm. Ce₂(SO₄)₃ Lösung;
maximale Sensitivität, $p = + 0.194$.

Genauigkeit 10% feststellen. Bei Anwesenheit von Gallium und Zink verschwinden bei der spektroskopischen Analyse die Indiumlinien bei der Konzentration 0.005% In. Polarographisch kann man (und auch wenigstens annähernd quantitativ) noch 0.0001% In feststellen (*Heyrovský*).

Bei Wolfram ruft noch eine Lösung 10^{-7} grammolekular für WO₃ eine deutliche Welle hervor (noch nicht veröffentlichte Unter-

suchungen von *Heyrovský*). In den Arbeiten von *Heyrovský* und Mitarbeitern sind sehr viele Beispiele dafür zu finden, daß die polarographische Methode die Verunreinigungen auch in sogenannten chemisch „reinen“ Reagenzien entdecken kann. Es ist nicht notwendig, alle die Fälle hier zu wiederholen, es mögen nur beispielsweise einige angeführt werden. In Sulfaten und Schwefelsäure kann man sehr oft Blei feststellen. Die Fig. 913 zeigt eine Pb-Verunreinigung in Cerosulfat. *Bayerle* hat gezeigt, daß man polarographisch Bismut in Antimonlösungen bestimmen kann. Sehr beachtenswert sind die Untersuchungen von *Heyrovský*, die in reinen Zinkpräparaten 0.039% Indium, 0.008% Kupfer und 0.024% Pb angeben. (Diese Mitteilung in *Chemické listy* XIX. beschreibt den ganzen Gang dieser Analyse und ist deswegen auch methodisch sehr wichtig).

Für die Untersuchung von Aschen, Mineralien, Boden, natürlichen Gewässern, Abwasser usw. gilt dasselbe, was für die anorganischen Kationen gesagt wurde. Die Vorzüge der Methode sind, daß man mit sehr wenig Material auskommt und daß auch nach der durchgeführten Polarisation die Lösung noch weiter verwendet werden kann. Was die Lösung, Verdünnungen usw. betrifft, muß in einzelnen Fällen individuell vorgeschritten werden. Es ist deswegen nicht möglich, hier einen allgemeinen Analysenmarsch auszuarbeiten. Als Beispiele können folgende angeführt werden.

20 g von Travertin (Bad Sívá Brada bei Spišské Prochradí, Slovensko) wurden mit ganz wenig Salpetersäure übergossen und dann langsam tropfenweise konzentrierte Salpetersäure so lange zugetropft, bis keine Aufbrausung auftrat (um Überschuß von Säure zu vermeiden). Die Lösung wurde auf 100 cm³ aufgefüllt, die ungelösten Bestandteile sedimentieren gelassen. 30 cm³ dieser Lösung wurden polarisiert. Die Wendung erschien erst bei der Reduktion der Nitrate (— 0.87 Volt in saurer Lösung), und dadurch wurde festgestellt, daß Schwermetalle nicht vorkommen. Dieses negative Ergebnis ist nicht zu unterschätzen, da in einigen Travertinen verschiedenste Elemente angegeben werden.

1 g von Travertin (Bach Jordánek bei Ždánice, Morava) wurde in HCl gelöst, die Lösung auf 100 cm³ aufgefüllt und Filtrat auf dem Wasserbade erhitzt, um überschüssige Säure zu verjagen (nicht zu Trockne abgedampft, da dann Mangan mit Eisen mitgerissen wird!). Es wurde nochmals auf 100 cm³ aufgefüllt, Teile der Lösung 10- und 100mal verdünnt. In dieser Verdünnung erschien eine Manganwelle, die eine Konzentration etwa 1.5×10^{-4} angibt, d. i. 0.000605 g in 100 cm³ der Lösung, 0.0605 g in 1% der Lösung oder etwa 6% in Travertin. Ganz ähnlich kann bei den Aschenanalysen vorgeschritten werden. Wässriges Dekokt der *Chara hispida* (1 g Asche in 100 cm³ H₂O) lieferte eine Kurve, die

ergibt, daß nichts von Fe und Mn in die wässrige Lösung übergeht. Die Wendung bei 1.89 zeigt eine kleine Menge reduzierbarer Stoffe; an der Kurve, die mit ein Zehntel der Sentivität aufgenommen wurde, erschien eine flache Welle, die etwa der Konzentration 10^{-4} Nitrate entspricht. Die Lösung gab negative Reaktion mit Diphenylamin, und erst nach vollständiger Abdampfung reagierte der Trockenrückstand mit Diphenylamin durch eine intensive Färbung.

Beispiele für die Bleibestimmung in der Pflanzenasche sind noch weiter angeführt.

N. V. Emelianova hat die polarographische Methode bei den Analysen des meteorischen Eisens verwendet (Cu, Ni, Co) (Fig. 914).

Als Beispiel einer Anwendung für Verfolgung der Pflanzenstoffwechselvorgänge kann etwas von den Versuchen über die Blei-„Permeabilität“ mitgeteilt werden. Die Bohnenpflanzen wurden in Bleichloridlösungen von der Konzentration $\text{Pb Cl}_2 \cdot 10^{-4}$ oder in derselben Konzentration von Bleichlorid in 0.01 Mol. Calciumchlorid kultiviert. In bestimmten Intervallen wurden die Pflanzen ausgenommen, die „transpirierte“ (aufgenommene und verdunstete) Wassermenge gemessen (Kultur in gradierten Epruvetten) und entweder die Lösung so unverändert konzentriert oder nach Zugabe des austranspirierten Wassers polarisiert.

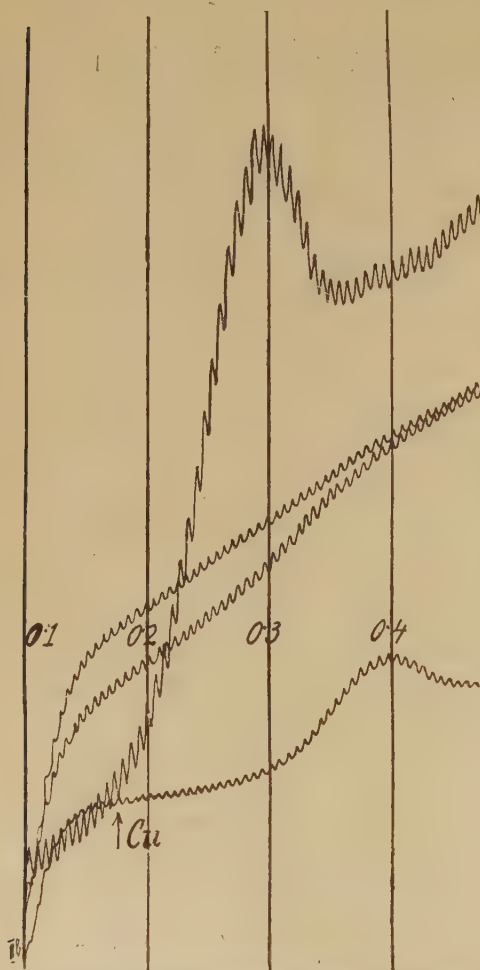


Fig. 914. Die polarographische Analyse des meteorischen Eisens. $p = +0.0116$.

Dadurch wurde die Veränderung der Bleikonzentration in der Lösung festgestellt. Wenn die Pflanzen nur in reiner Bleichloridlösung kultiviert wurden, mußte für die Polarisation die Lösung des großen Widerstandes wegen mit einem Elektrolyt verdünnt werden. Dazu wurde eine M/20-Li Cl-Lösung verwendet. (Bei Verdünnung 1:1 sind dann selbstverständlich die für Blei erhaltenen Werte

mit 2 zu multiplizieren.) Als sehr interessantes Ergebnis dieser Untersuchungen erscheint eine zweite Welle, eventuell mehrere Wellen am Ende der Kurven, die in den Kontrolllösungen nicht vorkommen und etwas, was von den Wurzeln in die Lösung exosmierte, darstellen. Es soll hier nicht ausgeführt werden, ob wirklich eine Exosmose aus lebenden Zellen vorkommt oder ob diese Stoffe aus absterbenden Oberflächen und Calyptrazellen stammen. Es handelt sich wahrscheinlich um organische Ver-

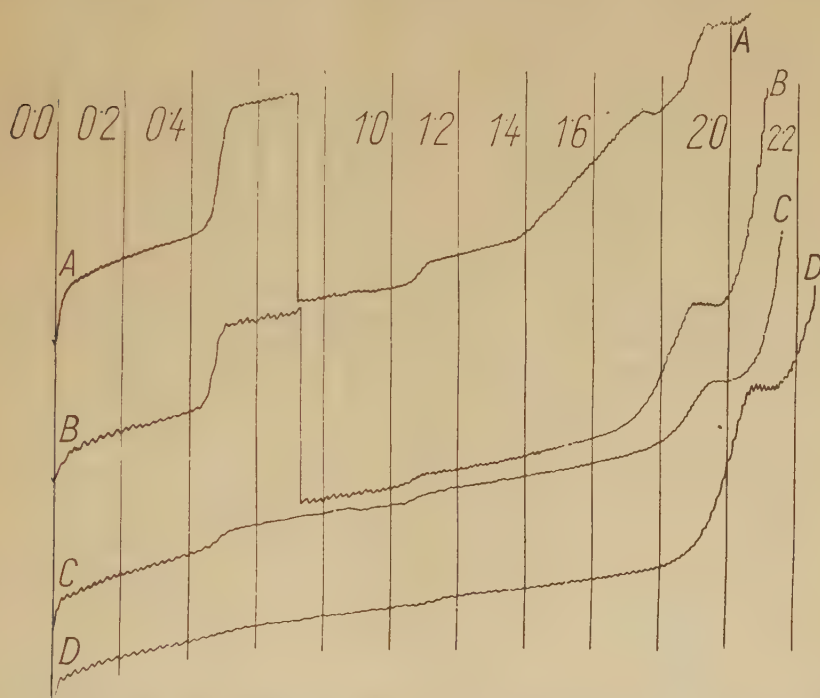


Fig. 915. Die polarographische Analyse der Bleilösungen, in denen Bohnen wuchsen. Acht Tage alte Pflanzen wurden in die Lösungen übertragen, die Lösungen wurden dann nach neun Tagen polarisiert. Kontrolle zeigte Bleiwelle 58 bis 60 mm hoch, keine weitere Welle, Ca-Wendung bei etwa 2.024. A, B = Lichtkulturen normaler Pflanzen, Kotyledonen nicht amputiert. Nur wenig Blei von der Lösung resorbiert. C = Versuchspflanzen derselben Serie wie A, B, aber mit amputierten Kotyledonen. Beinahe alles Blei von der Lösung resorbiert. D = Pflanzen mit amputierten Kotyledonen und amputierten Stengeln (nur Hypokotyl mit den Wurzeln); alles Blei von der Lösung resorbiert. Die Wellen an den Endkurven stammen von den Stoffen, die von den Wurzeln in die Lösung exosmieren.

bindungen unbekannter Zusammenstellung. Die sehr geringe Konzentration (10^{-5} ?) erlaubt nicht eine chemische Analyse und die polarographische Methode ist in Hinsicht auf organische Verbindungen noch gar nicht ausgearbeitet, um eine Identifizierung zu ermöglichen (Fig. 915). Die Pflanzen von Kulturen wurden gewogen,

von den Wurzeln, Stengeln, Kotyledonen das Trockengewicht bestimmt und die Pflanzenteile im elektrischen Ofen verascht. Die gewogene Asche wurde mit fünf Tropfen HNO_3 benetzt, langsam erhitzt und mit heißem Wasser übergossen; nach der Lösung und Erkaltung wurden auf 25 cm aufgefüllt. In einzelnen Serien wurde etwa 7 bis

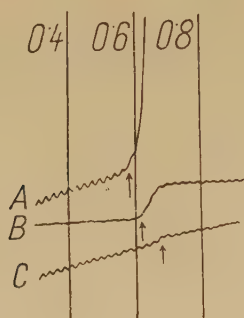


Fig. 916.

Die Bleiwellen in der Asche der Bohnen. Zehn Tage alte Pflanzen mit amputierten Kotyledonen, fünf Tage in 10^{-4} Pb Cl_2 gewachsen. $A = 0.010 \text{ g}$ Asche von den Wurzeln bei maximaler Sensitivität aufgenommen. $B =$ dieselbe Lösung bei $\frac{1}{10}$ Sensitivität. $C = 0.017 \text{ g}$ Asche von den Sprossen bei maximaler Sensitivität.

10 mg Asche gewonnen und in Arbeit genommen. Trotzdem mußte bei den Wurzeln die Sensibilität bei der Polarisation auf ein halb, ein Fünftel, ein Zehntel erniedrigt werden, da bei maxi-

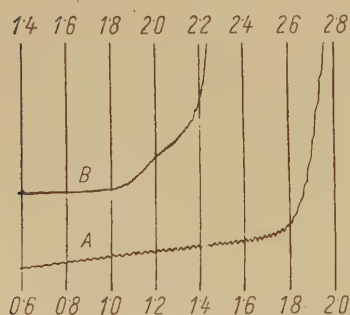


Fig. 917. Die Nitratwellen.
0.01 Mol Ca Cl_2 mit 0.0001 Mol $\text{Ca (NO}_3)_2$.
 $A =$ bei maximaler Sensitivität;
 $B =$ bei $\frac{1}{10}$ Sensitivität.

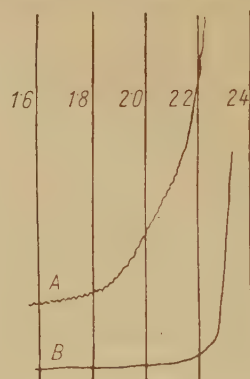


Fig. 918. Die Nitratwellen.
0.01 Mol Ca Cl_2 mit 0.00001 Mol $\text{Ca (NO}_3)_2$.
 $A =$ bei maximaler Sensitivität;
 $B =$ bei $\frac{1}{10}$ Sensitivität.

maler Sensitivität der hier benutzten Apparatur (nicht höchster erzielbarer Sensitivität!) die Welle über 20 cm hoch war und die Breite des photographischen Papiers überschreitet (Fig. 916). Dieselbe Methodik wäre auch für andere Stoffwechsel- und toxikologische Untersuchungen (Cu, Bi, Sb, Tl, Sn, Cd, Ni, Co, Cr) anwendbar. Die Versuche mit stimulierenden Mn, Zn, die den Vorteil haben,

daß die Salze auch in kompletter Nährlösung anwendbar sind (Blei wird durch anwesende Sulfate und Phosphate beinahe vollständig ausgefällt), sind mit ähnlicher Methodik im Gange.

Einige Fälle, die mehr für die Chemie und physikalische Chemie wichtig sind, sollen hier nur erwähnt werden. Die Beispiele der Löslichkeitsbestimmungen von Pb SO_4 und von

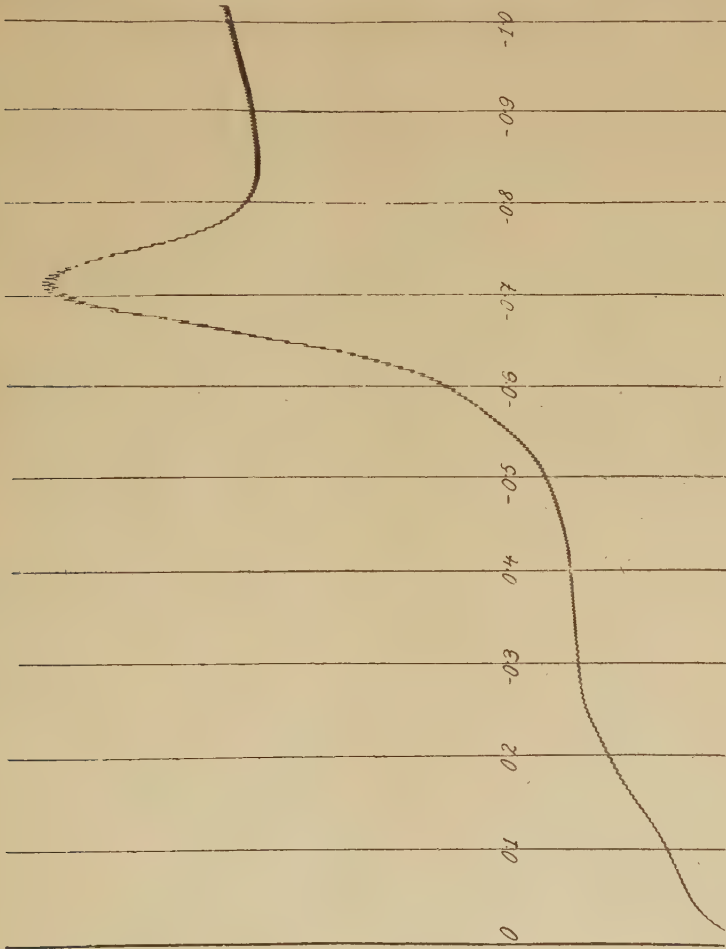


Fig. 919. Nitrobenzol.
 8.9×10^{-5} Gram-Äquivalent von Nitrobenzol in 1 l von 0.1 norm. NH_4Cl
 in 10-4 norm. Na OH . $\frac{1}{3}$ Sensitivität, $p = + 0.039$.

einigen Hydroxyden sind in *Gosman*, *Bayerle* und *Heyrovský* (Indium) angeführt. Komplexität und Hydratation z. B. von Ni-, Co-Verbindungen kann auch polarographisch verfolgt werden (*Heyrovský*, *Emelianova*). Wenn wir in Lauge ein wenig einer verdünnten Lösung von Cu, Bi, Cd, Co, Fe eintropfen lassen, entsteht am Polarogramm eine Welle, deren Höhe und Lage ergeben, daß diese Metalle amphotere Hydroxyde, die in Lauge beschränkt

löslich sind, bilden. Wenn wir aber zu einer Lauge auch große Mengen von Chromsalzen zugeben, entsteht an der Kurve eine

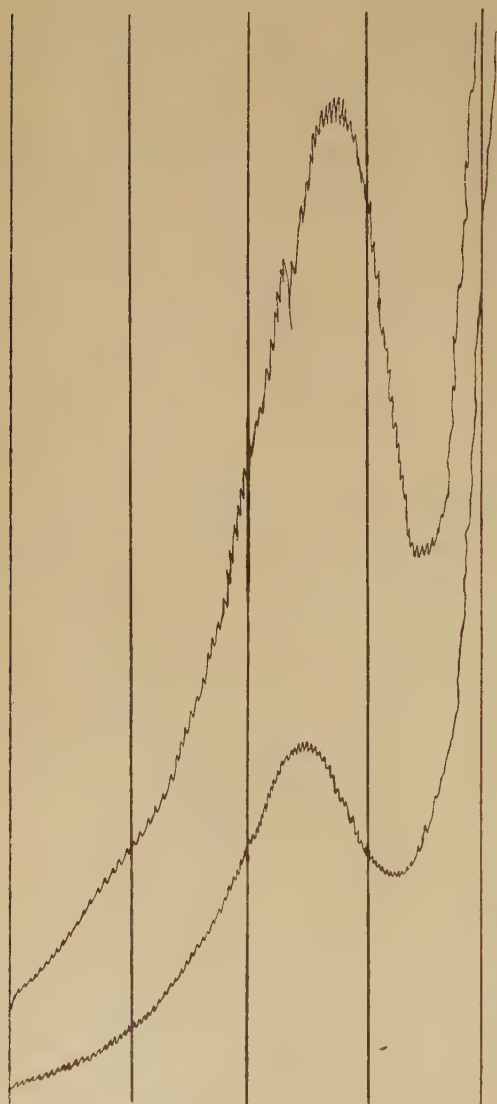


Fig. 920. Obere Kurve: 3×10^{-5} molekulare Lösung von Chinin in 0.1 norm. Li Cl mit 10^{-4} norm. Li OH. — Untere Kurve: 3×10^{-6} molekulare Lösung von Chinin in 0.1 norm. Li Cl mit 10^{-4} norm. Li OH.

kleine Ausbuchtung, die ergibt, daß die sogenannten Chromite unechte Lösungen darstellen, kolloidal gelöst sind (durch Peptisation des Chromhydroxydes durch Lauge entstehen). Dagegen werden Zinkate und Plumbat in den Laugen als echte Lösungen polarographisch festgestellt. Die Anwendungsmöglichkeiten der polarographischen Methode für die Kolloidchemie sind fast noch nicht berührt, da aber durch die Polarisation nur molekular gelöste Konzentration bestimmt wird und die kolloidal gelösten Stoffe nicht angezeigt werden, ergibt sich eine Menge von Fragen.

Nitrate und Chlorate ergeben bei der Reduktion ähnliche Wellen wie die Kationen. Fig. 917, 918 zeigen Beispiele der Feststellungen von Spuren $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in 0.01 Mol. CaCl_2 . Die Methode ist sehr empfindlich, aber nur in ganz beschränkten Fällen (reine Lösungen bestimmter Konzentrationen und bestimmter p_H) anwendbar.

Die Bestimmung ist nicht an die anorganischen Kationen beschränkt. Noch vor der Ausarbeitung der automatischen Registration hat *Shikata* festgestellt, daß Nitrobenzol in wässriger Lösung mikroqualitativ so-

wie quantitativ festgestellt werden kann (Fig. 919). *Podroužek* hat einige organische Basen untersucht. Sehr wichtig ist die Bestimmung

der Alkaloide (des Chinins), die mit sehr großer Empfindlichkeit durchgeführt werden kann (Fig. 920). In letzter Zeit haben *N. Shikata* und *J. Tachi* gezeigt, daß Isovaleraldehyd, das mit *Schiffschem* Reagens bei Konzentration 1.868×10^{-3} entdeckt werden kann, mit der tropfenden Kathode mit zwanzigmal größerer Empfindlichkeit, d. i. noch bei 9.34×10^{-5} , bestimmt werden kann.

Die Fig. 900, 901, 910, 913, 914, 919, 920 sind den Arbeiten in *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas* (*Brauners Festschrift*) entnommen. Die Klischees, welche mit finanzieller Unterstützung des Unterrichtsministeriums der Tschechoslowakischen Republik angefertigt wurden, sind für die Veröffentlichung in diesem Handbuch gütigst zur Verfügung gestellt worden.

Literatur.

- (Chem. I. bedeutet Chemické listy pro vědu a průmysl, Praha II, Trojanova ul. 13, die tschechisch geschriebenen Arbeiten haben französisches Resümee.)
- J. Heyrovský*: Elektrolýsa se rtutovou kapkovou methodou. Chem. I. **16**. 256 (1922).
 — Electrolysis with a Dropping Mercury Cathode. I. Deposition of Alkali and Alkaline Earth Metals. Phil. Mag. **45**. 303 (1923).
 — The Processes at the Mercury Dropping Cathode. Part. I. The Deposition of Metals. Part. II. The Hydrogen Overpotential. Transactions of the Faraday Society. **19**. 692 (1924).
- M. Shikata*: Concentration Cells and the Electrolysis of Sodium ethoxide Solutions. Transact. of the Faraday Soc. **19**. 721 (1924).
- J. Heyrovský*: Sur l'électrolyse avec la cathode a gouttes de Mercure. Compt. rend. Acad. Sc. Paris. **197**. Nov. 1924. S. 1044.
 — Application de la méthode d'électrolyse avec la cathode a gouttes de mercure. Compt. rend. Acad. Sc. Paris. **179**. Nov. 1924. S. 1267.
- M. Shikata*: The Electrolysis of Nitrobenzene with the Mercury Dropping Cathode. I. The Reduction Potential of Nitrobenzene. II. The Influence of the Cathodic Potential on the Adsorption of Nitrobenzene. Transact. of the Faraday Soc. **21**. 42, 53 (1925).
- J. Heyrovský*: Příspěvek k analytické chemii india. Chem. I. **19**. 168 (1925).
- P. Herasymenko*: Redukce uranylových solí na kapkové katodě. Chem. I. **19**. 172 (1925).
- J. Heyrovský* und Mitarbeiter: Researches with the Dropping Mercury Cathode. Rec. des trav. chim. des Pays-Bas. (Brauner-Festschrift. **46**. 488 bis 607 (1925), enthält elf Abteilungen:
 I. *J. Heyrovský*: General Introduction. S. 488.
 II. *J. Heyrovský* and *M. Shikata*: The Polarograph. S. 495.
 III. *J. Heyrovský*: A Theory of Overpotential. S. 499.
 IV. *P. Herasymenko*: Changes in overvoltage with the concentration of hydrions. S. 503.
 V. *V. Bayerle*: The Deposition of Arsenic, Antimony, and Bismut. S. 513.
 VI. *J. Březina*: The Electrodeposition of Manganese and the Complexity of Manganous Ions in Ammoniacal Solutions. S. 520.
 VII. *N. V. Emelianova*: Nickel and Cobalt. S. 528.

- VIII. *E. B. Sanigar*: The electrolysis of some complex cyanides. S. 549.
 IX. *J. Smrž*: Tin. S. 580.
 X. *W. Podroužek*: Some organic bases. S. 591.
 XI. *B. A. Gosman*: Influence of anions. S. 600.
 V. *Dolejšek* and *J. Heyrovský*: The occurrence of Dwimanganese in Manganese Salts. Nature. **116**. 782 (1925).
J. Heyrovský: The Occurrence of Dwimanganese in Manganese Salts. Nature. **117**. 16 (1926).
 V. *Dolejšek* a *J. Heyrovský*: Zjištění dwimanganu (at. č. 76) v solech manganů. Chem. I. **20**. 4 (1926).
J. Heyrovský: Analýsa rtuťovou kapkovou katodou. Chem. I. **20**. 122 (1926).
S. Prát: Die Anwendung der polarographischen Methodik in der Biologie. Biochem. Zeitschr. **175**. 268 (1926).
M. Shikata and *I. Tachi*: Reduction Potential of Isovaleraldehyde. Proc. of the Imperial Acad. Tokio. **2**. 226 (1926).
J. Heyrovský et *B. Souček*: Le potentiel électrolytique de l'amalgame de fer. Compt. rend. Acad. Sc. Paris. **183**. 125 (1926).

Nachtrag bei der Korrektur.

Das Manuskript dieses Referates wurde anfangs des Jahres 1927 abgeschlossen. Weitere experimentelle Ausarbeitung und Verbreitung der Anwendungsmöglichkeit dieser Methode kann in folgenden Arbeiten gefunden werden:

- J. Heyrovský*: Sur la methode analytique d'électrolyse avec la cathode à goutte de mercure. Bull. de la Soc. Chim. de France. 4. sér. **41**. 1224 bis 1241 (1927).
N. V. Emelianova a *J. Heyrovský*: Studium maxim na polarisačních křivkách roztoků nikelnatých soli. Rozpravy II. tř. České Akademie. **36**. č. 7, 1—16 (1927); The phenomenon of maxima occurring on polarization curves of nickel salt solutions. Bull. intern. de l'Acad. d. Sciences de Bohême 1927, 1—10.
J. Heyrovský a *R. Šimůnek*: Podstata anomálií na Kučerových křivkách elektrokapilárních. Rozpravy II. tř. České Akademie. **36**. č. 47, 1 — 14 (1927).
 — Redukce kyslíku na rtuťové kapkové katodě. The reduction of oxygen at the dropping mercury cathode. Časopis československého lékařnictva. **7**. 242 — 251 (1927).
S. Prát: The Resorption of Lead by Plants. Preslia. Bull. de la Soc. Botan. Tchecoslovaque. **6**. 72—78 (1928).
M. Shikata: Memoirs of the College of Agriculture Kyoto Imperial University. Nr. 4, November 1927.
P. Herasymenko: Die Reduktionspotentiale der Malein- und Fumarsäure an einer tropfenden Quecksilberkathode. Zeitschr. f. Elektrochem. 74 bis 78 (1928).
 — Wasserstoffüberspannung und die Reduktion von Oxalsäure an Quecksilberkathoden. Zeitschr. f. Elektrochem. 129 bis 136 (1928).
S. Takagi: The Electrodeposition of Indium with the Dropping-Mercury Cathode. Journ. of the Chem. Soc. 301 bis 306 (1928).
N. V. Emelianova and *J. Heyrovský*: Maxima on Current-Voltage Curves. I. Transactions of the Faraday Soc. Nr. 84, Vol. XXIV, Part. 5, 257 bis 267 (1928).
P. Herasymenko: Maxima on the Current-Voltage Curves. II. Transactions of the Faraday Soc. Nr. 84, Vol. XXIV, Part. 5, 267 bis 272 (1928).
 — Elektroreduktion of Uranyl Salts by Means of the Mercury Dropping Cathode. Transactions of the Faraday Soc. Nr. 84, Vol. XXIV, Part. 5, 272 bis 281 (1928).
J. Heyrovský und Mitarbeiter: Resumé von den Vorträgen an dem VI. Kongreß tschechoslowakischer Naturforscher, Ärzte und Ingenieure. V snůk VI. sjezdu československých přírodovědců, lékařů a inženýrů v Praze 1928.

Die Pufferlösungen bei der colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.

Von J. M. Kolthoff.

1. Allgemeines.

Pufferlösungen sind Flüssigkeiten von derartiger Zusammensetzung, daß ihre Wasserstoffionenkonzentration ziemlich festgelegt ist, d. h. auf Zusatz von Spuren Säure oder Base ändert sich ihr p_H praktisch nicht. Daher sind sie als Vergleichslösungen bei der colorimetrischen p_H -Bestimmung unentbehrlich. Wenn die Puffergemische in verschlossenen Flaschen von gutem Glas aufbewahrt und eventuell mit einem Desinfektans (ein winziges Kriställchen Thymol) versetzt werden, können sie meistens wohl zwei Monate unveränderlich aufbewahrt werden. Gewöhnlich ist es jedoch zu empfehlen, sie nach einem Monat frisch herzustellen.

Die meisten Pufferlösungen bestehen aus Gemischen einer schwachen Säure mit ihrem Alkalisalz. Nennt man den negativen Logarithmus der Dissoziationskonstante K_s der Säure p_K , so kann man gewöhnlich aus einer Säure mit ihrem Salz brauchbare Pufferlösungen herstellen mit einem p_H zwischen $p_K + 1$ und $p_K - 1$, also über einem Trajekt von 2 im p_H . Will man z. B. aus Essigsäure mit einer Dissoziationskonstante von 1.86×10^{-5} oder einem p_K von 4.73 Pufferlösungen herstellen, so sind sie über einem p_H -Trajekt von etwa 3.7 bis 5.7 sehr gut brauchbar. Dabei ist zu bedenken, daß die Intensität der Pufferwirkung¹⁾ (*P u f f e r k a p a z i t ä t*) einer Reihe Pufferlösungen dort am größten ist, wo p_H etwa gleich p_K ist, oder das Verhältnis Säure: Salz gleich 1 ist. Je mehr p_H von p_K abweicht, desto geringer wird die Pufferwirkung; wird das Verhältnis Säure: Salz größer als 10:1 oder kleiner als 1:10, so sind sie ganz allgemein nicht mehr unveränderlich aufzubewahren. Geht man nicht von einer einbasischen, sondern

¹⁾ Donald D. van Slyke: Journ. biol. Chem. **52**, 525 (1922); vgl. dazu auch J. M. Kolthoff: Der Gebrauch von Farbindikatoren. 3. Aufl. Berlin 1926, Springer. S. 25 und 135.

von einer mehrbasischen Säure aus, so kann man über einem größeren p_H -Trajekt brauchbare Pufferlösungen herstellen. So gelingt es z. B., aus Citronensäure und Natronlauge eine brauchbare Reihe von p_H 2 bis 6 anzufertigen. Für die Herstellung von Puffergemischen mit einer großen Pufferkapazität bei wechselnder Zusammensetzung ist es empfehlenswert, von einer Mischung von Säuren mit wenig verschiedenen Dissoziationskonstanten auszugehen (vgl. *Kolthoff*, l. c., S. 31). Die gebräuchlichen Pufferlösungen haben meistens einen geringen Temperaturmodulus, d. h. bei einer Temperaturänderung bleibt die Wasserstoffionenkonzentration fast dieselbe. Dies gilt nur, wenn die Lösungen aus Gemischen einer schwachen Säure mit ihrem Salze bestehen. Eine Ausnahme bilden nur die Borsäure-Metaborat-Gemische; hier nimmt der p_H mit steigender Temperatur merkbar ab (vgl. die Tabellen). Bei genauen Untersuchungen hat man diesen Temperatureinfluß zu beachten.

Gemische einer schwachen Base mit ihrem Salz haben ebenso wie die einer Säure mit ihrem Salz eine gute Pufferwirkung. In diesen Lösungen ist die Hydroxylionenkonzentration durch die Dissoziationskonstante der Base und das Verhältnis Base: Salz festgelegt, bei Temperaturänderung ändert sich die Hydroxylionenkonzentration meistens nur sehr wenig. Weil nun das Ionenprodukt K_w des Wassers mit der Temperatur stark zunimmt und

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]},$$

so wird der p_H in Gemischen einer Base mit ihrem Salz bei steigender Temperatur merkbar abnehmen. Daher sind derartige Lösungen bei genauen p_H -Messungen bei wechselnder Zimmertemperatur nicht zu empfehlen. Die p_H -Werte der bekannten Puffergemische sind alle durch sorgfältige Messungen mit der Wasserstoffelektrode bestimmt worden. Dabei werden ganz allgemein bei der Berechnung vom p_H aus den potentiometrischen Messungen die Standardwerte von *S. P. L. Sørensen*¹⁾ benutzt. Diese sind darauf gegründet, daß im Standard-Salzsäure-Gemisch — das 0.01-n-Salzsäure und 0.09-n-Kaliumchlorid enthält — ein p_H von 2.038 angenommen wird. Dieser Wert ist auf Grund des isohydrischen Prinzips von *Arrhenius* aus den Leitfähigkeitsdaten berechnet worden. Nach den modernen Anschauungen über die Theorie der starken Elektrolyte trifft diese Berechnungsweise jedoch nicht länger zu.

Im allgemeinen nimmt man jetzt an, daß die starken Elektrolyte in wässriger Lösung vollständig in ihre Ionen zerfallen sind;

¹⁾ *S. P. L. Sørensen*: *Biochem. Zeitschr.* **21**, 131 (1909); **22**, 352 (1909); *Erg. d. Physiol.* **12**, 393 (1912).

dabei nimmt jedoch die Aktivität der Ionen anfänglich mit steigendem Elektrolytgehalt ab. Bei den meisten biochemischen Vorgängen, wo die Acidität von Bedeutung ist, ist es nun die Aktivität der Wasserstoffionen a_{H^+} , welche die beherrschende Rolle spielt. Leider ist die Aktivität der Wasserstoffionen im Standard-Salzsäure-Gemisch noch nicht ganz genau bekannt. Nennen wir p_{a_H} den negativen Logarithmus der Aktivität der Wasserstoffionen, so besteht nach Messungen aus der letzten Zeit wahrscheinlich folgender Zusammenhang zwischen p_H und p_{a_H} :

$$p_{a_H} = p_H + 0.04.$$

Solange der Wert von p_{a_H} im Standard-Salzsäure-Gemisch noch nicht genau feststeht, ist es besser, die Sörensenwerte von p_H beizubehalten. Die in den Tabellen mitgeteilten Werte beziehen sich auch darauf.

Im Laufe der Zeit sind von einigen Verfassern verschiedene Reihen Pufferlösungen beschrieben worden. Im folgenden werden die praktisch brauchbaren eingehender besprochen.

2. Die Pufferlösungen nach W. M. Clark und Lubs¹⁾ (1916).

Clark und Lubs haben eine Stufenleiter von Puffergemischen aufgestellt, deren p_H in Absätzen von 0.2 Einheiten von 2.0 bis 10.0 steigt. Sie sind zusammengestellt aus Lösungen von:

	p _H -Bereich	
0.2-n-Salzsäure und 0.2-n-Kaliumchlorid und Wasser.	1.0 bis	2.4
0.1-n- „ „ 0.1-n-Kaliumbiphtalat und Wasser	2.2 „	4.0
0.1-n-Natronlauge und 0.1-n-Kaliumbiphtalat und Wasser	4.0 „	6.2
0.1-n-Natronlauge und 0.1-n-Monokaliumphosphat und Wasser	6.0 „	8.0
0.1-n-Natronlauge und 0.1-n-Borsäure in 0.1-n-KCl und Wasser.	8.0 „	10.2

Die Gemische von Clark und Lubs sind sehr einfach herzustellen. Die Ausgangsstoffe sind leicht in reiner Form zu erhalten und die gleichen Unterschiede der p_H -Werte, die um je 0.2 voneinander abweichen, bieten praktische Vorteile.

Es sei hier jedoch bemerkt, daß die Biphtalat-Salzsäure-Gemische zwei Nachteile haben, wodurch sie weniger geeignet werden:

1. Wiederholt habe ich beobachtet, daß aus den Biphtalat-Säure-Gemischen mit einem p_H , kleiner als 3.0, die Phthalsäure

¹⁾ W. M. Clark und Lubs: Journ. of bact. **2**, 1, 109, 191 (1917); vgl. auch W. M. Clark: The determination of hydrogenions. 2. Aufl. S. 99.

in schönen Kristallen auskristallisieren kann. Besonders in den Wintermonaten begegnet man dieser Schwierigkeit. Die Lösungen sind dann verdorben und müssen frisch hergestellt werden.

2. Wie ich¹⁾ festgestellt habe, sind die Biphtalatpuffergemische für Messungen mit Methylorange als Indikator nicht geeignet. Das Methylorange nimmt in den Pufferlösungen eine zu saure Farbe an, wodurch man bei der colorimetrischen p_{H} -Bestimmung einen um etwa 0.2 zu hoch liegenden Wert findet.

Daher ziehe ich es vor, statt der Biphtalatgemische diejenigen aus Monokaliumcitrat und Säure bzw. Base nach *Kolthoff* und *Vleeschhouwer* zu verwenden (vgl. S. 1459).

Reinheit der Präparate: 0.2 n - Salzsäure und 0.1 n-carbonatfreie Natronlauge werden nach den in der Maßanalyse bekannten Verfahren hergestellt.

Kaliumbiphtalat wird nach *Dodge*²⁾ mit einer kleinen Abänderung nach *Clark* und *Lubs* (l. c.) gewonnen, indem man 60 g reines Kaliumhydroxyd (das nur wenig Carbonat enthält) in 400 cm³ Wasser auflöst und 85 g Orthophthalsäure oder die entsprechende Menge doppelt sublimiertes Phthalsäureanhydrid zugibt. Die Lösung wird dann mit Phthalsäure auf ganz schwach alkalische Reaktion auf Phenolphthalein eingestellt und dann nochmals die gleiche Menge Phthalsäure zugegeben. Man soll darauf achten, daß man tatsächlich die gleiche Menge Phthalsäure zur Phthalatlösung hinzusetzt, weil sonst die Möglichkeit besteht, daß das Biphtalat einen Überschuß Säure oder Phthalat enthält. Durch Umkristallisieren aus Wasser ist dieser Überschuß schwer zu entfernen. Die aufgekochte Lösung wird heiß filtriert und das Kaliumbiphtalat unter häufigem Umrühren beim Abkühlen durch Kristallisation gewonnen. Die abgenutzten Salzmenngen werden wenigstens zweimal aus Wasser umkristallisiert und bei 110 bis 120° getrocknet. Die Kristallisation darf nicht unter 20° stattfinden, weil dann ein zu saures Salz auskristallisieren kann.

Man kann das Biphtalat auch aus äquivalenten Mengen Kaliumhydrocarbonat, das rein aus dem Handel zu beziehen ist, und Phthalsäure herstellen.

Jedenfalls ist es erwünscht, das umkristallisierte gebrauchsfertige Produkt durch eine Titration mit Natronlauge auf Phenolphthalein als Indikator auf seine richtige Zusammenstellung zu prüfen.

Molekulargewicht des Kaliumbiphtalats: 204.2.

¹⁾ J. M. Kolthoff: Rec. Trav. Chem. **45**. 433 (1926).

²⁾ Dodge: Ind. Eng. Chem. **7**. 29 (1915).

Monokaliumphosphat KH_2PO_4 : Molargewicht 136.1. Man geht von einem guten Handelsprodukt aus, das zwei- bis dreimal aus Wasser umkristallisiert und bei 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet wird. Bei 100° soll es nicht mehr als 0.1 % Wasser verlieren. Der Glühverlust soll $13.23\% \pm 0.1\%$ betragen.

Das Mononatriumphosphat ist viel schwieriger rein darzustellen als das Kaliumsalz, zudem enthält es Kristallwasser. Daher ist es für die Herstellung von Pufferlösungen weniger zu empfehlen.

Borsäure, H_3BO_3 : Molargewicht 62.0.

Das Handelsprodukt wird zwei- bis dreimal aus Wasser umkristallisiert, dann in dünner Schicht zwischen Filtrierpapier und im Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur getrocknet. Bei höherer Temperatur verliert die Borsäure auch Konstitutionswasser und geht zum Teil in die Metaborsäure HBO_2 über. Läßt man die bei hoher Temperatur getrocknete Säure an der Luft liegen, so zieht sie schnell Wasser an und geht wieder in die Orthoborsäure über. Durch Titration mit Natronlauge auf Phenolphthalein als Indikator bei Anwesenheit einer genügenden Menge Mannit oder Invertzucker ist die Borsäure scharf als einbasische Säure zu titrieren. Die 0.1 molare Lösung färbt Methylrot auf Zwischenfarbe.

Kaliumchlorid: Das Handelsprodukt wird zwei- bis dreimal aus Wasser umkristallisiert und bei 120 bis 150° getrocknet.

In untenstehender Tabelle wird eine Zusammenstellung der Puffergemische nach *Clark* und *Lubs* gegeben. Die Werte beziehen sich alle auf eine Temperatur von 20°C .

Pufferlösungen nach Clark und Lubs.

0.2-n-HCl mit 0.2-n-KCl (14.92 g KCl im Liter).

Zusammensetzung (auf je 200 cm^3)	pH	Indikator
97.0 cm^3 HCl + 50 cm^3 KCl	1.0	Thymolblau Tropäolin 00 Chinaldinrot
64.5 „ HCl + 50 „ KCl	1.2	
41.5 „ HCl + 50 „ KCl	1.4	
26.3 „ HCl + 50 „ KCl	1.6	
16.6 „ HCl + 50 „ KCl	1.8	
10.6 „ HCl + 50 „ KCl	2.0	
6.7 „ HCl + 50 „ KCl	2.2	

0.1-n-HCl mit 0.1 Molar Kaliumbiphtalat (20.42 g im Liter).

	Zusammensetzung (auf je 100 cm ³)	pH	Indikator
46.70 cm ³	HCl + 50 cm ³ Biphtalat . .	2.2	Chinaldinrot Thymolblau Tropäolin 00
39.60 „	HCl + 50 „ „ . .	2.4	
32.95 „	HCl + 50 „ „ . .	2.6	
26.42 „	HCl + 50 „ „ . .	2.8	
20.32 „	HCl + 50 „ „ . .	3.0	Benzolsulfonsäure- azonaphthylamin
14.70 „	HCl + 50 „ „ . .	3.2	
9.90 „	HCl + 50 „ „ . .	3.4	Bromphenolblau (Methylorange hier nicht geeignet)
5.97 „	HCl + 50 „ „ . .	3.6	
2.63 „	HCl + 50 „ „ . .	3.8	

0.1-n-Na OH mit 0.1 Molar Kaliumbiphtalat (20.42 g im Liter).

	Zusammensetzung (auf je 100 cm ³)	pH	Indikator
0.40 cm ³	Na OH + 50 cm ³ Biphtalat .	4.0	Bromphenolblau
3.70 „	Na OH + 50 „ „ .	4.2	
7.50 „	Na OH + 50 „ „ .	4.4	
12.15 „	Na OH + 50 „ „ .	4.6	Bromkresolgrün Methylrot Alizarinsulfosäure- natrium
17.70 „	Na OH + 50 „ „ .	4.8	
23.85 „	Na OH + 50 „ „ .	5.0	
29.95 „	Na OH + 50 „ „ .	5.2	
35.45 „	Na OH + 50 „ „ .	5.4	Chlorphenolrot
39.85 „	Na OH + 50 „ „ .	5.6	
43.00 „	Na OH + 50 „ „ .	5.8	Bromkresolpurpur
45.45 „	Na OH + 50 „ „ .	6.0	

0.1-n-Na OH mit 0.1 Mol Monokaliumphosphat
(13.62 g KH₂PO₄ im Liter).

	Zusammensetzung (auf je 100 cm ³)	pH	Indikator
5.70 cm ³	Na OH + 50 cm ³ Phosphat . .	6.0	Chlorphenolrot
8.60 „	Na OH + 50 „ „ . .	6.2	Pinachrpm Bromthymolblau
12.60 „	Na OH + 50 „ „ . .	6.4	
17.80 „	Na OH + 50 „ „ . .	6.6	
23.65 „	Na OH + 50 „ „ . .	6.8	
29.63 „	Na OH + 50 „ „ . .	7.0	Phenolrot, Neutralrot oder Kresolrot
35.00 „	Na OH + 50 „ „ . .	7.2	
39.50 „	Na OH + 50 „ „ . .	7.4	
42.80 „	Na OH + 50 „ „ . .	7.6	
45.20 „	Na OH + 50 „ „ . .	7.8	
46.80 „	Na OH + 50 „ „ . .	8.0	

0.1-n-Na OH mit 0.1 Molar Borsäure in 0.1 Molar KCl
(6.2 g Borsäure und 7.46 g KCl im Liter).

Zusammensetzung (auf je 100 cm ³)					pH	Indikator
(2.61 cm ³ Na OH + 50 cm ³ Borsäure-KCl					7.8)	Kresolrot
3.97 „ Na OH + 50 „ „ „					8.0	
5.90 „ Na OH + 50 „ „ „					8.2	
8.50 „ Na OH + 50 „ „ „					8.4	
12.00 „ Na OH + 50 „ „ „					8.6	Thymolblau Phenolphthalein
16.30 „ Na OH + 50 „ „ „					8.8	
21.30 „ Na OH + 50 „ „ „					9.0	
26.70 „ Na OH + 50 „ „ „					9.2	
32.00 „ Na OH + 50 „ „ „					9.4	Thymolphthalein Nilblau
36.85 „ Na OH + 50 „ „ „					9.6	
40.80 „ Na OH + 50 „ „ „					9.8	
43.90 „ Na OH + 50 „ „ „					10.0	

3. Die Pufferlösungen nach S. P. L. Sørensen (l. c.) und S. Palitzsch¹).

Die Ausgangssubstanzen sind hier oft weniger leicht darzustellen als bei der Reihe nach *Clark* und *Lubs*. Zwar kann man die Stoffe rein von *Kahlbaum* beziehen, aber eine Gewähr hat man dann nicht. Besonders vorsichtig soll man mit dem Dinatriumphosphat sein.

Die Wasserstoffexponenten der von *Sørensen* empfohlenen Gemische sind von ihm mit großer Genauigkeit bei 18° bestimmt worden. Von verschiedenen Reihen hat *Walbum*²) die p_H-Änderung zwischen 10° und 70° bestimmt, so daß wir jetzt auch Angaben über den p_H der Vergleichslösung bei anderen Temperaturen als bei 18° bzw. 20° besitzen. Die p_H-Änderung mit der Temperatur verläuft sehr regelmäßig, so daß man zwischen 10° und 70° durch geradlinige Interpolation die Werte von p_H bei der gewünschten Temperatur ermitteln kann. Es sei hier bemerkt, daß wir im hiesigen Laboratorium fanden, daß der p_H der verschiedenen Citratgemische zwischen 10° und 70° sich praktisch nicht änderte.

Die Lösungen von *Sørensen* bzw. *Palitzsch* sind zusammengestellt aus:

	p _H -Bereich
0.1-n-Salzsäure mit 0.1-n-Glykokoll in 0.1-n-Na Cl	1.04 bis 4.0
0.1-n-Natronlauge mit 0.1-n-Glykokoll in 0.1-n-Na Cl	8.24 „ 10.48
¹ / ₁₅ Molar KH ₂ PO ₄ mit ¹ / ₁₅ molarem Na ₂ HPO ₄	
2 H ₂ O	6.0 „ 8.0

¹) S. Palitzsch: Biochem. Zeitschr. **70**. 333 (1915).

²) Walbum: Compt. rend. des séances de la Soc. biol. **83**. 707 (1920).

	pH-Bereich
0.1-n-Dinatriumcitrat mit 0.1-n-HCl	2.97 bis 4.96
0.1-n-Dinatriumcitrat mit 0.1-n-Na OH	4.96 „ 6.3
0.1-n-Borax mit 0.1-n-HCl	8.0 „ 9.24
0.1-n-Borax mit 0.1-n-Na OH	9.24 „ 10.0
0.1-n-Borax mit 0.2-n-Borsäure in 0.05-n-Na Cl (Palitzsch)	7.60 „ 9.24

Es sei hier bemerkt, daß die Glykokoll-Natronlauge-Gemische weniger geeignet sind, weil die Wasserstoffionenkonzentration sich sehr stark mit der Temperatur ändert.

Reinheit der Präparate (vgl. auch § 2).

Dinatriumphosphat: Sørensen verwendete das Kahlbaumsche Salz $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Es kommt jedoch sehr oft vor, daß auch reine Handelssalze mehr oder weniger als zwei Moleküle Wasser enthalten. Das zweite Hydrat ist nämlich gar nicht luftstabil. Man kann ein Handelssalz zwei- bis dreimal aus Wasser umkristallisieren und darauf im Exsiccator über zerfließendem kristallisiertem Chlorkalcium bis zur Gewichtskonstanz trocknen. N. Schoorl¹⁾ hat folgende Vorschrift gegeben, nach der man schnellere Resultate erhält: Das umkristallisierte Handelssalz (12 Moleküle Kristallwasser) wird auf dem Wasserbade in offener Schale erwärmt. Das Salz schmilzt in seinem Kristallwasser. Man dampft nun unter fortwährendem Rühren so lange ein, bis die ganze Masse trocken geworden ist. Das Salz hat dann ungefähr die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und wird über zerfließendem Chlorkalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In Berührung mit feuchter Luft kann das zweite Hydrat Wasser anziehen und in das siebente Hydrat übergehen. (Dies geschieht, wenn der relative Dampfdruck der Luft größer als 55% ist.) Das Salz muß in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Bei 100° und 20 bis 30 mm Druck getrocknet, soll der Gewichtsverlust $25.28 \pm 0.1\%$ sein. Beim Erhitzen bis 300° geht das Phosphat in Pyrophosphat über. Mit Salzsäure kann es bis zum Mononatriumphosphat titriert werden, auf Dimethylgelb, Methylorange oder Bromphenolblau als Indikator ($p_T = 4.4$). Molekulargewicht 268.2.

Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Molargewicht 382.0. Ein Handelsprodukt wird dreimal aus Wasser umkristallisiert (Auskristallisation unter 50°) und im Exsiccator über zerfließendem Bromnatrium bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

¹⁾ N. Schoorl: Pharm. Weekbl. 61. 971 (1924).

Aus dem Handel sind auch leicht reine Salze zu beziehen. Durch Titration auf Methylrot ($p_T = 5.0$) oder Dimethylgelb ist die Zusammenstellung leicht zu prüfen.

Glykokoll (Kahlbaum), Molekulargewicht 75.05: Eine Lösung von 2 g Glykokoll in 20 cm³ Wasser soll klar sein und darf mit Bariumnitrat keine Fällung, mit Silbernitrat höchstens eine geringe Opalescenz geben. Der Aschengehalt von 5 g Glykokoll darf nicht mehr als 2 mg betragen. Der Stickstoffgehalt soll, nach Kjeldahl bestimmt, 18.67% $\pm$ 0.1% betragen.

Citronensäure (Kahlbaum), C₆H₈O₇·H₂O, Molekulargewicht 210.0: Man kann von einem Handelspräparat ausgehen, dieses zweimal aus Wasser umkristallisieren und über zerfließendem Bromnatrium bis zur Gewichtskonstanz trocknen. Die Säure enthält dann 1 Mol Kristallwasser. Nach Sørensen soll die Säure eine klare Lösung geben, welche mit Barium bzw. Silbernitrat keine Reaktion gibt. Der Aschengehalt von 5 g Citronensäure soll weniger als 1 mg betragen. Bei 70° und 20 bis 30 mm Druck getrocknet, verliert die Säure ihr Kristallwasser, das 8.58% $\pm$ 0.1% betragen soll.

Aus der Citronensäure wird die Lösung des sekundären Citrates hergestellt: 21.01 g Citronensäure löst man in 200 cm³ n-Natronlauge und füllt dann mit Wasser bis zu 1 l auf.

Pufferlösungen nach Sørensen (bei 18°):

0.1-n-HCl mit 0.1 Molar Glykokoll in 0.1-n-Natriumchlorid
(7.505 g Glykokoll und 5.85 g NaCl im Liter).

Zusammensetzung				p _H (18°)
0.0 cm ³	Glykokoll	und	10.0 cm ³ HCl	1.04
1.0 "	"	"	9.0 " HCl	1.15
2.0 "	"	"	8.0 " HCl	1.25
3.0 "	"	"	7.0 " HCl	1.42
4.0 "	"	"	6.0 " HCl	1.64
5.0 "	"	"	5.0 " HCl	1.93
6.0 "	"	"	4.0 " HCl	2.28
7.0 "	"	"	3.0 " HCl	2.61
8.0 "	"	"	2.0 " HCl	2.92
9.0 "	"	"	1.0 " HCl	3.34
9.5 "	"	"	0.5 " HCl	3.68

Nach J. M. Kolthoff und F. Tekelenburg¹⁾ ist die Änderung vom p_H mit der Temperatur in diesen Lösungen vernachlässigbar klein.

¹⁾ J. M. Kolthoff und F. Tekelenburg: Rec. Trav. Chim. **46**. 33 (1927).

0.1-n-HCl mit 0.1 molarem Dinatriumcitrat.

Zusammensetzung					pH
3.33 cm ³	Citrat	+	6.67 cm ³	HCl	2.27
4.0	"	"	6.0	"	2.97
4.5	"	"	5.5	"	3.36
4.75	"	"	5.25	"	3.53
5.0	"	"	5.0	"	3.69
5.5	"	"	4.5	"	3.95
6.0	"	"	4.0	"	4.16
7.0	"	"	3.0	"	4.45
8.0	"	"	2.0	"	4.65
9.0	"	"	1.0	"	4.83
9.5	"	"	0.5	"	4.89
10.0	"	"	0.0	"	4.96

Nach *Kolthoff* und *Tekelenburg* (l. c.) ist der Temperatureinfluß vernachlässigbar klein.

0.1-n-Na OH mit 0.1 molarem Dinatriumcitrat.

Zusammensetzung					pH bei	
					18°	70°
					Sørensen	Walbum
10.0 cm ³	Citrat	+	0.0 cm ³	Na OH	4.96	5.14
9.5	"	"	0.5	"	5.02	5.20
9.0	"	"	1.0	"	5.11	5.29
8.0	"	"	2.0	"	5.31	5.49
7.0	"	"	3.0	"	5.57	5.75
6.0	"	"	4.0	"	5.97	6.15
5.5	"	"	4.5	"	6.63	6.51

¹/₁₅ Molar KH₂PO₄ (9.078 g im Liter) mit ¹/₁₅ molarem Na₂HPO₄ 2 H₂O (11.88 g im Liter).

Zusammensetzung					pH bei 18°
9.5 cm ³	KH ₂ PO ₄	+	0.5 cm ³	Na ₂ HPO ₄	5.59
9.0	"	"	1.0	"	5.91
8.0	"	"	2.0	"	6.24
7.0	"	"	3.0	"	6.47
6.0	"	"	4.0	"	6.64
5.0	"	"	5.0	"	6.81
4.0	"	"	6.0	"	6.98
3.0	"	"	7.0	"	7.17
2.0	"	"	8.0	"	7.38
1.0	"	"	9.0	"	7.73
0.5	"	"	9.5	"	8.04

0.1-n-HCl mit 0.05 molarem Borax (19.10 g im Liter).

Zusammensetzung				p _H bei			
				18°	10°	40°	70°
				Sørensen	Walbum		
5.25 cm ³	Borax	+	4.75 cm ³ HCl . . .	7.62	7.46	7.55	7.47
5.5	„	+	4.5 „ HCl . . .	7.94	7.96	7.86	7.76
5.75	„	+	4.25 „ HCl . . .	8.14	8.17	8.06	7.95
6.0	„	+	4.0 „ HCl . . .	8.29	8.32	8.19	8.08
6.5	„	+	3.5 „ HCl . . .	8.51	8.54	8.40	8.26
7.0	„	+	3.0 „ HCl . . .	8.68	8.72	8.56	8.40
7.5	„	+	2.5 „ HCl . . .	8.80	8.84	8.67	8.50
8.0	„	+	2.0 „ HCl . . .	8.91	8.96	8.77	8.59
8.5	„	+	1.5 „ HCl . . .	9.01	9.06	8.86	8.67
9.0	„	+	1.0 „ HCl . . .	9.09	9.14	8.94	8.74
9.5	„	+	0.5 „ HCl . . .	9.17	9.22	9.01	8.80
10.0	„	+	0.0 „ HCl . . .	9.24	9.30	9.08	8.86

0.1-n-Na OH mit 0.05 molarem Borax (19.10 g im Liter).

Zusammensetzung				p _H bei			
				18°	10°	40°	70°
				Sørensen	Walbum		
10.0 cm ³	Borax	+	0.0 cm ³ Na OH. . .	9.24	9.30	9.08	8.86
9.0	„	+	1.0 „ Na OH. . .	9.36	9.42	9.18	8.94
8.0	„	+	2.0 „ Na OH. . .	9.50	9.57	9.30	9.02
7.0	„	+	3.0 „ Na OH. . .	9.68	9.76	9.44	9.12
6.0	„	+	4.0 „ Na OH. . .	9.97	10.06	9.67	9.28
5.0	„	+	5.0 „ Na OH. . .	11.07	11.24	10.61	9.95

0.1-n-Na OH mit 0.1 molarem Glykokoll in 0.1-n-Na Cl
(7.505 g Glykokoll und 5.85 g Na Cl im Liter).

Zusammensetzung				p _H bei			
				18°	10°	40°	70°
				Sørensen	Walbum		
9.75 cm ³	Glykokoll	+	0.25 cm ³ Na OH	8.24	—	—	—
9.5	„	+	0.5 „ Na OH	8.57	8.75	8.12	7.48
9.0	„	+	1.0 „ Na OH	8.93	9.10	8.45	7.79
8.0	„	+	2.0 „ Na OH	9.36	9.54	8.85	8.16
7.0	„	+	3.0 „ Na OH	9.71	9.90	9.18	8.45
6.0	„	+	4.0 „ Na OH	10.14	10.34	9.58	8.82

In der nachstehenden Tabelle geben wir die Reihe Pufferlösungen aus Borsäure und Borax nach *Palitzsch* (l. c.).

Die Werte beziehen sich auf eine Temperatur von 18° C.

0.2 Molar Borsäure und 0.05-n-Natriumchlorid (12.40 g H_3BO_3 und 2.925 g NaCl im Liter) mit 0.05 molarem Borax (19.10 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ im Liter) nach *Sven Palitzsch* bei 18°.

Zusammensetzung					pH
1.0 cm^3	Borax	+	9.0 cm^3	Borsäure	7.36
1.5 "	"	+	8.5 "	"	7.60
2.0 "	"	+	8.0 "	"	7.78
2.5 "	"	+	7.5 "	"	7.94
3.0 "	"	+	7.0 "	"	8.08
3.5 "	"	+	6.5 "	"	8.20
4.5 "	"	+	5.5 "	"	8.41
5.5 "	"	+	4.5 "	"	8.60
6.0 "	"	+	4.0 "	"	8.69
7.0 "	"	+	3.0 "	"	8.84
8.0 "	"	+	2.0 "	"	8.98
9.0 "	"	+	1.0 "	"	9.11
10.0 "	"	+	0.0 "	"	9.24

4. Die Pufferlösungen nach Kolthoff bzw. Kolthoff und Vleeschhouwer.

Wir haben schon erwähnt, daß die Biphthalat-Puffergemische nach *Clark* und *Lubs* einige Schwierigkeiten mit sich bringen. Daher haben *J. M. Kolthoff* und *J. J. Vleeschhouwer*¹⁾ eine andere Reihe Pufferlösungen aus Monokaliumcitrat und Säure bzw. Natronlauge hergestellt, mit einem pH zwischen 2.2 und 6.0.

Weil die bis jetzt bekannten Pufferlösungen nur einen pH-Bereich bis 10.0 haben, haben dieselben Verfasser einige Reihen Puffergemische für stärker alkalische Gebiete angegeben. Für einen pH zwischen 9.20 und 11.0 werden Soda-Borax-Gemische verwendet, während zwischen 11.0 und 12.2 Gemische von Dinatriumphosphat mit Natronlauge brauchbar sind. Benötigt man Gemische mit noch höherem pH, so kann man am bequemsten 0.1-n-NaOH mit carbonatfreiem Wasser entsprechend verdünnen.

In vielen bakteriologischen und physiologischen Laboratorien verursacht die Herstellung von Puffergemischen Schwierigkeiten, weil man oft keine eingestellte Säure oder Lauge zur Verfügung hat. Daher habe ich²⁾ einige Reihen von Puffergemischen angegeben,

¹⁾ *J. M. Kolthoff* und *J. J. Vleeschhouwer*: *Biochem. Zeitschr.* **179**, 410 (1926); **183**, 444 (1922).

²⁾ *J. M. Kolthoff*: *Journ. biol. Chem.* **63**, 135 (1925); vgl. auch *Kolthoff* und *Vleeschhouwer*: l. c.

die ohne Verwendung von Salzsäure oder Natronlauge hergestellt werden. Man geht von reinen kristallisierten Substanzen aus, von denen man durch Abwägen Lösungen von bekanntem Gehalt herstellt. Auf diese Weise kann man aus Mischungen von 0.1 molarem Monokaliumcitrat und 0.1 molarer Citronensäure Pufferlösungen mit einem p_H von 2.2 bis 3.8 erhalten, aus Monokaliumcitrat und Borax von 3.8 bis 6.2, aus 0.1 molarem Monokaliumphosphat und 0.05 molaren Boraxlösungen mit einem p_H zwischen 5.8 und 9.2. Die *Sörensenschen* Phosphatgemische und die Bor-säure-Borax-Lösungen nach *Palitzsch* (vgl. 3) sowie auch die Borax-Soda-Lösungen (*Kolthoff* und *Vleeschhouwer*) gehören eigentlich auch zu dieser Abteilung.

Untenstehende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Pufferlösungen nach *Kolthoff* und *Vleeschhouwer*.

	p_H -Bereich
0.1 Molar Monokaliumcitrat mit 0.1-n-HCl	2.2 bis 3.8
0.1 „ „ „ 0.1-n-Na OH	3.8 „ 6.2
0.1 „ „ „ 0.1 molarer Citro- nensäure	2.2 „ 3.8
0.1 Molar Monokaliumcitrat mit 0.1 molarem Borax	3.8 „ 6.2
0.1 „ Monokaliumphosphat mit 0.1 molarem Borax.	5.8 „ 9.2
0.1 Molar Soda mit 0.1 molarem Borax	9.2 „ 11.2
0.1 „ Dinatriumphosphat mit 0.1-n-Na OH	11.0 „ 12.2

In der ursprünglichen Mitteilung hat *Kolthoff* (l. c.) auch eine Reihe Mischungen von 0.05 molarer Bernsteinsäure mit 0.05 molarer Boraxlösung mit einem p_H zwischen 3.0 und 5.8 angegeben. Diese haben jedoch keine Vorteile gegenüber dem Monocitratgemisch, weshalb wir sie hier nicht erwähnen wollen. Die Citratgemische werden beim Aufbewahren bald trüb durch Pilzwachstum, ein winziges Kriställchen Thymol wirkt hier sehr günstig.

Die stark alkalischen Puffergemische ($p_H > 9.0$) sind natürlich in gut verschlossenen Flaschen von guter Qualität aufzubewahren.

Schließlich sei hier erwähnt, daß es uns in der letzten Zeit in Zusammenarbeit mit Herrn Apotheker *S. Slis* (Nachtegaalstraat, Utrecht, Holland) gelungen ist, **Puffertabletten** mit einem p_H -Bereich von 3.0 bis 11.2 anzufertigen. Diese Puffertabletten bringen große Vorteile mit sich, weil man die Pufferlösungen nicht mehr durch Mischen verschiedener Flüssigkeiten herzustellen braucht, sondern nur durch Lösen einer Tablette in 20 cm³ Wasser. Man erhält in dieser Weise

ein Puffergemisch mit einem p_H , das auf den Röhren angegeben ist. Alle Tabletten sind von mir mit der Wasserstoffelektrode bei 18° geprüft worden und haben im allgemeinen nie eine größere Abweichung als 0.02 im p_H entspricht. Das Arbeiten mit den Puffertabletten verursacht eine große Zeitersparnis. Die Tabletten werden in Deutschland von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf (Scharnhorststraße, Berlin) mit zugehöriger Apparatur für die colorimetrische Messung in den Handel gebracht.

Die Reinheit der Präparate (vgl. auch 2 und 3).

Monokaliumcitrat $C_8H_7O_7KH_2O$, Molargewicht 248. Herstellung des Citrates: 420 g gewöhnliche Citronensäure werden in etwa 150 cm^3 warmen Wassers gelöst, dazu fügt man in kleinen Mengen 138.2 g Kaliumcarbonat, das vorher schwach ausgeglüht und in dieser Weise wasserfrei gemacht worden ist. Nachdem die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, wird aufgeköcht und schnell filtriert. Bei gestörter Kristallisation scheidet sich das Monokaliumsalz in feinen Kristallen ab. Dieselben werden abgenutscht, mit ein wenig eiskaltem Wasser nachgewaschen und nochmals umkristallisiert, wobei man ungefähr die Hälfte des Salzgewichtes an Wasser nimmt. Bei Zimmertemperatur ist das Salz etwa in zwei Teilen Wasser, bei der Siedetemperatur in etwa dem halben Teil Wasser löslich. Die Kristalle werden durch Absaugen gesammelt und an der Luft oder neben zerfließendem Bromnatrium im Exsiccator getrocknet. Es enthält dann 1 Mol Kristallwasser. Trocknet man bei 80°, so wird das Salz wasserfrei und kann in dieser Form in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Das Molargewicht ist dann 230. Durch eine Titration mit Natronlauge auf Phenolphthalein als Indikator ist die richtige Zusammenstellung leicht zu prüfen.

Der p_H einer 0.1 molaren Lösung ist 3.68; einer 0.05 molaren Lösung 3.73.

Soda Na_2CO_3 , Molekulargewicht 106.0: Dieses Salz wird am einfachsten chemisch rein gewonnen, indem man reines Natriumbicarbonat oder Natriumoxalat (Sörensen) eine halbe Stunde auf 360° erhitzt. Das wasserfreie Salz zieht begierig Wasser an und muß in gut verschlossenen Kalkstopfflaschen aufbewahrt werden. Das Salz soll beim Erhitzen auf 300 bis 360° nicht mehr als 0.1% an Gewicht abnehmen. Durch eine Titration mit Salzsäure auf Dimethylgelb als Indikator ist die richtige Zusammensetzung leicht zu prüfen.

In untenstehenden Tabellen geben wir die p_H -Werte der Pufferlösungen nach Kolthoff und Vleeschhouwer. Alle Messungen sind bei 18° ausgeführt worden.

0.1-n-HCl mit 0.1 molarem Monokaliumcitrat (24.8 g Salz des Monohydrates oder 23.0 g des wasserfreien Salzes auf 1 l).

Zusammensetzung						pH
49.7 cm ³	0.1-n-HCl + 50 cm ³	Citrat	auf 100 cm ³	.	.	2.2
43.4 "	0.1-n-HCl + 50 "	"	"	100 "	.	2.4
36.8 "	0.1-n-HCl + 50 "	"	"	100 "	.	2.6
30.2 "	0.1-n-HCl + 50 "	"	"	100 "	.	2.8
23.6 "	0.1-n-HCl + 50 "	"	"	100 "	.	3.0
17.2 "	0.1-n-HCl + 50 "	"	"	100 "	.	3.2
10.7 "	0.1-n-HCl + 50 "	"	"	100 "	.	3.4
4.2 "	0.1-n-HCl + 50 "	"	"	100 "	.	3.6

0.1-n-Na OH mit 0.1 molarem Monokaliumcitrat.

Zusammensetzung						pH
2.0 cm ³	0.1-n-Na OH + 50 cm ³	Citrat	auf 100 cm ³	.	.	3.8
9.0 "	0.1-n-Na OH + 50 "	"	"	100 "	.	4.0
16.3 "	0.1-n-Na OH + 50 "	"	"	100 "	.	4.2
23.7 "	0.1-n-Na OH + 50 "	"	"	100 "	.	4.4
31.5 "	0.1-n-Na OH + 50 "	"	"	100 "	.	4.6
39.2 "	0.1-n-Na OH + 50 "	"	"	100 "	.	4.8
46.7 "	0.1-n-Na OH + 50 "	"	"	100 "	.	5.0
54.2 "	0.1-n-Na OH + 50 "	"	"	100 "	.	5.2
61.0 "	0.1-n-Na OH + 50 "	"	"	100 "	.	5.4
68.0 "	0.1-n-Na OH + 50 "	"	"	100 "	.	5.6
74.4 "	0.1-n-Na OH + 50 "	"	"	100 "	.	5.8
81.2 "	0.1-n-Na OH + 50 "	"	"	100 "	.	6.0

0.1 molare Citronensäure (21.0 g im Liter) mit 0.1 molarem Monokaliumcitrat (24.8 g des Monohydrates oder 23.0 g wasserfreien Salzes auf 1 l).

Zusammensetzung						pH
9.11 cm ³	Citronensäure + 0.89 cm ³	Citrat	.	.	.	2.2
8.15 "	" + 1.85 "	"	.	.	.	2.4
7.15 "	" + 2.85 "	"	.	.	.	2.6
5.96 "	" + 4.04 "	"	.	.	.	2.8
4.64 "	" + 5.36 "	"	.	.	.	3.0
3.16 "	" + 6.84 "	"	.	.	.	3.2
1.80 "	" + 8.20 "	"	.	.	.	3.4
0.43 "	" + 9.57 "	"	.	.	.	3.6

0.05 molarer Borax (19.10 g im Liter) mit 0.1 molarem
Monokaliumcitrat.

Zusammensetzung							pH
1.3 cm ³	Borax	+	50 cm ³	Citrat	auf 100 cm ³		3.8
8.8	„	„	+	50	„	100 „	4.0
17.2	„	„	+	50	„	100 „	4.2
27.0	„	„	+	50	„	100 „	4.4
36.0	„	„	+	50	„	100 „	4.6
45.6	„	„	+	50	„	100 „	4.8
54.8	„	„	+	50	„		5.0
62.4	„	„	+	50	„		5.2
69.8	„	„	+	50	„		5.4
76.6	„	„	+	50	„		5.6
83.4	„	„	+	50	„		5.8
88.2	„	„	+	50	„		6.0

0.1 molares Monokaliumphosphat (13.62 g KH₂PO₄ im Liter) mit
0.05 molarem Borax (19.10 g Na₂B₄O₇ · 10 H₂O im Liter).

Kubikzentimeter Phosphat	Kubikzentimeter Borax	pH
8.77	1.23	6.0
8.30	1.70	6.2
7.70	2.30	6.4
7.12	2.88	6.6
6.58	3.42	6.8
6.10	3.90	7.0
5.66	4.34	7.2
5.36	4.64	7.4
5.08	4.92	7.6
4.80	5.20	7.8
4.50	5.50	8.0
4.24	5.76	8.2
3.80	6.20	8.4
3.20	6.80	8.6
2.48	7.52	8.8
1.32	8.68	9.0
0.00	10.00	9.2

0.05 molarer Soda ($5.3 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$ im Liter) mit 0.05 molarem Borax ($19.10 \text{ g Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ im Liter).

Zusammensetzung				pH
100.0	cm ³ Borax	+ 0.0	cm ³ Soda	9.2
64.3	" "	+ 35.7	" "	9.4
44.5	" "	+ 55.5	" "	9.6
33.3	" "	+ 66.7	" "	9.8
24.6	" "	+ 75.4	" "	10.0
17.85	" "	+ 82.15	" "	10.2
13.1	" "	+ 86.9	" "	10.4
8.5	" "	+ 91.5	" "	10.6
5.25	" "	+ 94.75	" "	10.8
2.7	" "	+ 97.3	" "	11.0

0.1 Molar Dinatriumphosphat ($17.81 \text{ g NaHPO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ im Liter) mit 0.1-n-Na OH.

Zusammensetzung				pH
8.26	cm ³ 0.1-n-Na OH	+ 50	cm ³ Phosphat auf 100 cm ³ . . .	11.0
12.00	" 0.1-n-Na OH	+ 50	" " " 100 " . . .	11.2
17.34	" 0.1-n-Na OH	+ 50	" " " 100 " . . .	11.4
24.50	" 0.1-n-Na OH	+ 50	" " " 100 " . . .	11.6
33.3	" 0.1-n-Na OH	+ 50	" " " 100 " . . .	11.8
43.2	" 0.1-n-Na OH	+ 50	" " " 100 " . . .	12.0

5. Andere Puffergemische.

In der Literatur liegen noch vereinzelte Angaben von anderen Puffergemischen vor. Weil einige derselben brauchbar sind, wollen wir ihre Zusammensetzung erwähnen.

Gemische von *Mc Ilvaine*¹⁾:

0.1 molare Citronensäure mit 0.2 molarem Dinatriumphosphat.

Zusammensetzung				pH
19.60	cm ³ Citronensäure	+ 0.40	cm ³ Phosphat	2.2
18.76	" "	+ 1.24	" "	2.4
17.82	" "	+ 2.18	" "	2.6
16.83	" "	+ 3.17	" "	2.8
15.89	" "	+ 4.11	" "	3.0
15.06	" "	+ 4.94	" "	3.2
14.30	" "	+ 5.70	" "	3.4
13.56	" "	+ 6.44	" "	3.6
12.90	" "	+ 7.10	" "	3.8

¹⁾ *Mc Ilvaine*: Journ. biol. Chem. **49**, 183 (1921).

Zusammensetzung					pH
12.29 cm^3	Citronensäure	+	7.71 cm^3	Phosphat	4.0
11.72	„	+	8.28	„ „	4.2
11.18	„	+	8.82	„ „	4.4
10.65	„	+	9.35	„ „	4.6
10.14	„	+	9.86	„ „	4.8
9.70	„	+	10.30	„ „	5.0
9.28	„	+	10.72	„ „	5.2
8.85	„	+	11.15	„ „	5.4
8.40	„	+	11.60	„ „	5.6
7.91	„	+	12.09	„ „	5.8
7.37	„	+	12.63	„ „	6.0
6.78	„	+	13.22	„ „	6.2
6.15	„	+	13.85	„ „	6.4
5.45	„	+	14.55	„ „	6.6
4.55	„	+	15.45	„ „	6.8
3.63	„	+	16.47	„ „	7.0
2.61	„	+	17.39	„ „	7.2
1.83	„	+	18.17	„ „	7.4
1.27	„	+	18.73	„ „	7.6
0.85	„	+	19.15	„ „	7.8
0.55	„	+	19.45	„ „	8.0

Der Salzgehalt der Pufferlösungen nach *Mc Ilvaine* ist verhältnismäßig hoch, daher wird man hier andere Salzfehler der Indikatoren finden als beim Gebrauch der anderen Puffergemische.

*Walpole*¹⁾ hat Essigsäure-Acetat-Gemische mit einem totalen Acetatgehalt von 0.2 Molar gemessen.

Essigsäure-Acetat-Gemisch nach *Walpole* (totale Konzentration 0.2 Molar Totalacetat).

Zusammensetzung					pH
18.5 cm^3	0.2 Molar Essigsäure	+	1.5 cm^3	0.2 Molar Natriumacetat	3.6
17.6	„ 0.2	„	+ 2.4	„ 0.2 „ „	3.8
16.4	„ 0.2	„	+ 3.6	„ 0.2 „ „	4.0
14.7	„ 0.2	„	+ 5.3	„ 0.2 „ „	4.2
12.6	„ 0.2	„	+ 7.4	„ 0.2 „ „	4.4
10.2	„ 0.2	„	+ 9.8	„ 0.2 „ „	4.6
8.0	„ 0.2	„	+ 12.0	„ 0.2 „ „	4.8
5.9	„ 0.2	„	+ 14.1	„ 0.2 „ „	5.0
4.2	„ 0.2	„	+ 15.8	„ 0.2 „ „	5.2
2.9	„ 0.2	„	+ 17.1	„ 0.2 „ „	5.4
1.9	„ 0.2	„	+ 18.1	„ 0.2 „ „	5.6

¹⁾ G. S. Walpole: Journ. Chem. Soc. (London). **105**. 2501 (1914).

Nach *Kolthoff* und *Tekelenburg* (l. c.) ist die p_H -Änderung des Acetatpuffergemisches zwischen 10 und 60° vernachlässigbar klein.

W. R. G. Atkins und *C. F. A. Pantin*¹⁾ haben Pufferlösungen hergestellt aus 0.1 molarem Soda und 0.1 molarer Borsäure in 0.1-n-Kaliumchlorid.

Mischungen von 0.1 molarem Soda (10.6 g im Liter) und 0.1 molarer Borsäure in 0.1-n-KCl (6.2 g Borsäure und 7.45 g KCl im Liter).

Zusammensetzung				p_H bei 16°
9.17 cm^3	Borsäure	+ 0.83 cm^3	Soda	7.8
8.88 "	"	+ 1.12 "	" "	8.0
8.50 "	"	+ 1.50 "	" "	8.2
8.07 "	"	+ 1.93 "	" "	8.4
7.57 "	"	+ 2.43 "	" "	8.6
6.95 "	"	+ 3.05 "	" "	8.8
6.30 "	"	+ 3.70 "	" "	9.0
5.64 "	"	+ 4.36 "	" "	9.2
4.97 "	"	+ 5.03 "	" "	9.4
4.29 "	"	+ 5.71 "	" "	9.6
3.60 "	"	+ 6.46 "	" "	9.8
2.91 "	"	+ 7.09 "	" "	10.0
2.21 "	"	+ 7.79 "	" "	10.2
1.54 "	"	+ 8.46 "	" "	10.4
0.98 "	"	+ 9.02 "	" "	10.6
0.57 "	"	+ 9.43 "	" "	10.8
0.35 "	"	+ 9.65 "	" "	11.0

Es sei hier bemerkt, daß die Lösungen mit einem p_H kleiner als etwa 9.6 leicht Kohlensäure an der Luft verlieren, die stark alkalischen ziehen Kohlensäure an. Besonders die Gemische mit einem p_H von etwa 8.0 sind schlecht haltbar, weil leicht Kohlensäure verschwindet.

E. B. R. Prideaux und *A. T. Ward*²⁾ verwenden eine Mischung von einigen Säuren zur Herstellung allgemein verwendbarer Pufferlösungen mit p_H -Werten zwischen 2.0 und 12.0. Die Mischung besteht aus äquivalenten Mengen Phosphorsäure, Phenyllessigsäure und Borsäure. Man stellt dann eine 0.1-n-Lösung her, die mit 0.1-n-Natronlauge neutralisiert wird. Nur scheint es, daß diese Universallösung „der Säure“ keine allgemeine Anwendung finden wird, weil ihre Pufferwirkung verhältnismäßig klein ist.

¹⁾ *W. R. G. Atkins* und *C. F. A. Pantin*: Biochem. Journ. **20**. 102 (1926).

²⁾ *E. B. R. Prideaux* und *A. T. Ward*: Journ. Chem. Soc. (London). **125**. 426 (1924).

Universallösung der Säuren nach *Prideaux* und *Ward*.

Prozent neutralisiert	p _H	Prozent neutralisiert	p _H
0	1.99	60	7.91
5	2.13	65	8.62
15	2.65	70	9.11
20	3.10	80	10.21
25	3.73	90	11.41 (?)
30	4.21	100	11.94 (?)
35	4.80		
40	5.43		
45	6.30		
50	6.84		

Schließlich sei noch erwähnt, daß *Acree*, *Millon*, *Avory* und *Slagle*¹⁾ ein kompliziertes Gemisch von Monokaliumphosphat, Natriumformiat, Natriumacetat, phenolsulfosaures Natrium, Dinatriumphosphat und Thymol (zur Sättigung) verwenden. Mit Salzsäure bzw. Natronlauge bringt man die Flüssigkeit auf den gewünschten p_H, den man aus einer Kurve ableitet.

¹⁾ *Acree*, *Millon*, *Avory* und *Slagle*: Journ. Inf. Dis. **29**. 7 (1921).

Methodik der Bestimmung der Capillarität.

Von Karl Schultze, Hamburg¹⁾.

(Mit 26 Abbildungen.)

1. Über Capillarerscheinungen.

Die Bestimmung der Capillarität verfolgt das Ziel festzustellen, welche Gestalt und Ausdehnung eine Flüssigkeit bei Berührung mit festen Oberflächen annimmt. Besonders sind es unebene oder unregelmäßige Oberflächen, sei es, daß sie durch Krümmungen, sei es, daß sie durch Aneinanderlagerung mehrerer Körper gebildet werden, die eine Flüssigkeit aus der durch die hydrostatischen Gesetze geschaffenen Gleichgewichtslage herauszwingen. Dieser Zwang wird durch die Phänomene der Benetzung und der Oberflächenspannung ausgeübt. Entsprechend der unendlichen Fülle solcher Oberflächenkrümmungen und -lagerungen gibt es ein ebenso vielfältiges Heer von Möglichkeiten der Flüssigkeitsgestalt in, an und zwischen diesen Oberflächen. Es ist daher der bekannte Aufstieg einer Flüssigkeit in einem gläsernen Capillarröhrchen nur zu sehr geeignet, durchaus einseitige Auffassungen der capillaren Flüssigkeitszustände und -bewegungen hervorzurufen. Denn es handelt sich bei dieser Capillarform um einen ausgesprochenen Extremfall, dessen Auswertungen sich in wenigen Resultaten darstellen lassen. Eine Erfassung der weitaus meisten capillaren Naturerscheinungen kann auf diese Weise nicht erreicht werden. Es muß vielmehr auf den Grundbestandteil, die offene Capillare, zurückgegriffen werden.

Eines der wesentlichsten Momente, das die Capillarität vom chemischen Gebiet unterscheidet, ist der außerordentliche Einfluß der Lage. Fast stets wird bei Aussagen in Hinsicht auf ein Capillarsystem eine Bemerkung über die Lage der Öffnung und die Neigung des anschließenden Verlaufes nötig sein. Solche Bemerkungen findet man bisher nur spärlich, ja, man kann sagen, daß es auffällig ist, daß die Aussagen über die Lage mit zunehmender Dispersität abnehmen.

¹⁾ Aus der Direktorialabteilung des Hygienischen Staatsinstitutes.

Man unterscheidet zwei Konstanten der Oberflächenspannung an ein und derselben Lösung, und zwar die statische und die dynamische Oberflächenspannung, je nachdem die Adsorption des gelösten Stoffes, d. h. seine Konzentrationszunahme, in der Oberfläche schnell oder langsam ansteigt. Zwar mißt man mit der Methode der Steighöhenmessung relativ alte Oberflächen, doch ist es, wahrscheinlich, daß während des Aufstieges und ganz besonders während eines Verdrängungsvorganges die dynamische Konstante in den Vordergrund tritt. Die stalagmometrische Methode gibt Mittelwerte zwischen dynamischer und statischer Oberflächenspannung. Jedoch ist z. B. zu beachten, daß bei der stalagmometrischen Untersuchung einer kolloiden Lösung verschiedene Werte erhalten werden, je nachdem die Abtropfgeschwindigkeit durch einen kleineren oder größeren capillaren Luftwiderstand geregelt wird. Die Wanderung vieler Kolloide (Albumin, Gelatine, Saponin usw.) in die sich stets neu bildende Oberfläche ist so gering, daß sie sich bei dieser Bestimmung deutlich ausprägt. Ebenso wie diese Erscheinung muß sich jede Besonderheit der Oberflächenspannung¹⁾ in den capillaren Erscheinungen widerspiegeln.

Eine Komplikation in der Beurteilung der capillaren Erscheinungen ergibt sich auch dadurch, daß in capillaren Systemen der unteren Größenordnungen mit einer Erhöhung der Oberflächenspannung gerechnet wird²⁾, daß die in diesen zunehmende Konkavität der Meniscen von besonderem Einfluß auf die Dampfspannung ist¹⁾, ja daß überhaupt die Übertragung der an den makroskopischen Modellen erhaltenen Resultate auf die unteren Größenordnungen häufig abgelehnt wird. Es liegt aber nahe, daß solche Ablehnungen auf Unstimmigkeiten basieren, die beim Vergleich der Tatsachen mit dem oben genannten Extremfall³⁾ der Capillarität zustande kommen, die aber möglicherweise beim Vergleich mit normalen Fällen nicht zu beobachten sein werden.

Das bekannteste Phänomen, das die Oberflächenspannung zuwege bringt, ist der Aufstieg von Flüssigkeiten in engen Röhrchen (Capillarimeter). Dieser sogenannte capillare Aufstieg gibt eine der bekannten Methoden zur Messung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten ab, weil es verhältnismäßig leicht gelingt, geeignete Glasröhrchen mit einigermmaßen kreisrundem Querschnitt

¹⁾ *Freundlich*: Capillarchemie. 1922. S. 62; *Zsigmondy*: Lehrbuch der Kolloidchemie. **1.** 103 (1925).

²⁾ *Patrick*: Koll.-Zeitschr. **36.** (Erg.-Bd.) (1925).

³⁾ *K. Schultze*: 1. Abh. Koll.-Zeitschr. **35.** 76 (1924); 2. Abh. Koll.-Zeitschr. **36.** 65 (1925); 3. Abh. Koll.-Zeitschr. **37.** 10 (1925); 4. Abh. Koll.-Zeitschr. **38.** 232 (1926); 5. Abh. Koll.-Zeitschr. **39.** 362 (1926); 6. Abh. Koll.-Zeitschr. **40.** 12 (1926); 7. Abh. Koll.-Zeitschr. **41.** 6 (1927); 8. Abh. Koll.-Zeitschr. **42.** 3 (1927); 9. Abh. Koll.-Zeitschr. **43.** (1928).

hierfür herzustellen. Da man bei dieser Herstellung das Erweichen des Glases benutzt, das stets zu gerundeten Formen führen muß, so ist es nicht verwunderlich, daß in Verbindung mit dem Bestreben, möglichst zu mathematischen Ausdrücken geeignete Bedingungen zu haben, eine weitgehende Bevorzugung kreisrunder Querschnitte nicht nur für den capillaren Aufstieg, sondern auch für die anderen Capillarphänomene stattgefunden hat.

Für den capillaren Aufstieg wurden zwar noch einige anders gestaltete Oberflächen in Anwendung gebracht, nämlich plane Flächen, die man entweder in sehr geringen Abstand parallel zueinander aufstellte oder an einer senkrechten Kante im Winkel sich berühren ließ. Die Aufstellung dieser Flächen bringt aber erhebliche Schwierigkeiten mit sich, auch ist mit ihnen wiederum nur ein geringer Teil theoretischer Möglichkeiten erschöpft, weil auch hier wieder Extreme auftreten, die mathematische Formeln zulassen und den capillaren Anforderungen nur einseitig Rechnung tragen.

Die Agrikulturphysik hat nun zwar entsprechend ihrem Beobachtungsmaterial¹⁾ die capillaren Verhältnisse und im besonderen den Aufstieg einfach an Anhäufungen von körnigen Medien, Sanden u. dgl. studiert, aber auch hier finden sich zahllose Unklarheiten, die sich teils ebenfalls aus der Schwierigkeit der Materialoberflächenbeurteilung und -aufstellung, teils aus der mangelhaften Beobachtungsmöglichkeit ergeben.

Man sieht hieraus, daß bei allen diesen Untersuchungen die Form des Hohlraumes in, an und zwischen festen Medien für die Erkenntnis wichtig sein muß. Daher haben neuere Untersuchungen, die bewußt diese Formenextreme zu vermeiden suchten, auch neue Feststellungen bringen können, die jenen verschlossen bleiben mußten. Die nicht kreisförmigen Querschnitte, die in einer Anzahl verschiedener Formen mit verschiedenem Material für diese Untersuchungen hergestellt waren, ließen aber erkennen, daß für einige Capillaritätserscheinungen noch völlig neue Methoden gefunden werden müssen, da die sich ergebenden Sonderheiten die bekannten Methoden nicht anzuwenden gestatten. Weit wichtiger ist aber, daß sich aus den neuen Feststellungen ergibt, daß die einseitige Bevorzugung der kreisrunden Querschnitte das Gebiet der Capillarität zu Unrecht ganz außerordentlich einschränkt²⁾.

Daher ist die Sicherheit, mit der man qualitative oder quantitative Untersuchungen in capillarer Hinsicht vornehmen kann, noch sehr gering, besonders wenn es sich um etwas kompliziertere Verhältnisse handelt.

¹⁾ Literatur siehe unter anderem bei A. Mitscherlich: Bodenkunde. 4. Aufl. (1923).

²⁾ K. Schultze: Abh. I.

Da bisher noch keine Zusammenfassung dieser neueren Grundlagen erfolgt ist, soll auf diese hier eingegangen werden und ihre Einwirkung fortgesetzt erläutert werden.

2. Die Capillarsystemordnung.

Es hat sich zunächst als zweckdienlich gezeigt, eine Einteilung der Capillaren nach dem Verlauf ihrer Querschnittslinie vorzunehmen. Die im Capillarimeter und in zahllosen anderen physikalischen Apparaten benutzte Capillare mit kreisrundem Querschnitt wurde als „echte“ Capillare bezeichnet (s. Fig. 921).

Ist nun aber aus dem Zylinder der echten Capillare ein Streifen der Wand entfernt, so daß also dem „geschlossenen“ Querschnittskreis ein Teil seines Bogens fehlt, so bezeichnet man diese Capillare als „offene“ Capillare. Die Bezeichnung „geschlossene“ und „offene“ haben also nichts damit zu tun, ob die Enden einer Capillare geschlossen oder offen sind. Der Zustand der Capillarenden verlangt eine besondere Kennzeichnung, so daß kein Zweifel über die Zugehörigkeit der Ausdrücke bestehen kann, besonders da es nötig ist, stets besondere Zusätze über die Anzahl der Enden und deren Lage zu machen. Ein solches Bedenken ist wohl stets mit der Vorstellung von einer Glascapillare verknüpft, die ja nur ein — oft irreführender — Notbehelf zum Verständnis natürlicher Capillaren ist.

Es ist nun zu beachten, daß der dem Zylinder entnommene Streifen wenigstens die Hälfte des Kreisbogens betragen muß, weil die offene Capillare sonst schon als aus zwei offenen, ineinander übergehenden Capillaren zusammengesetzt zu betrachten ist. Denkt man sich nun die Enden eines solchen höchstens die Hälfte eines Kreises betragenden Kreisbogens geradeaus beliebig verlängert und den Radius des Kreises kleiner und kleiner werden, so sieht man zahllose offene Capillaren entstehen, die mehr und mehr einem Winkel ähnlich werden.

Eine Anzahl offener Capillaren aneinandergesetzt, entspricht dem Zustand einer Körperoberfläche, den man als „rau“ bezeichnet. Die makroskopische, mikroskopische oder amikroskopische „Rauhigkeit“ wird also durch eine Folge von offenen Capillaren dargestellt. Schließt sich eine Reihe offener Capillaren derart zusammen, daß sie einen geschlossenen Querschnitt von irgendwelcher Form bilden, so wird dieses Bündel eventuell verschiedenster offener Capillaren als eine „gemischte“ Capillare bezeichnet. Die Hohlräume poröser Körper und die durch Aneinanderlagerung mehrerer fester Bestandteile, Körnchen, Teilchen beliebiger Größenordnung gebildeten werden daher als gemischte Capillaren erfaßt. Es ist also keineswegs an diesen Ausdruck die Vorstellung des auf

längeren Strecken gleichbleibenden Querschnittes wie in einem prismatischen Hohlraum gebunden.

Capillaren

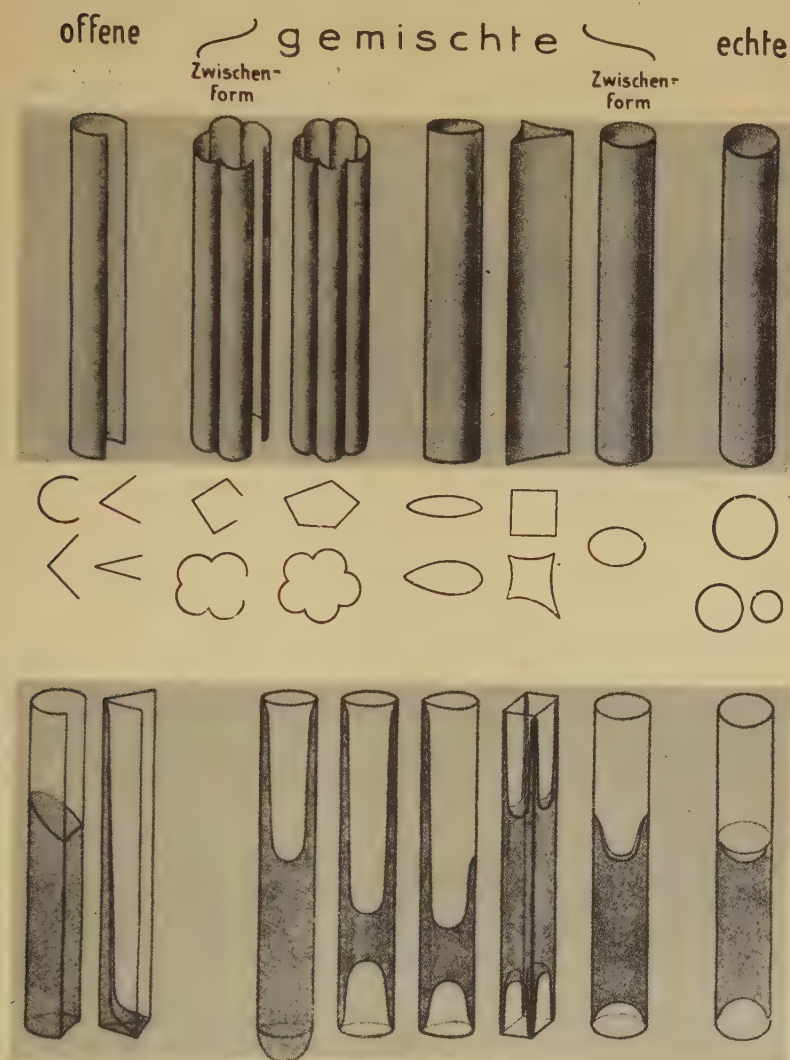


Fig. 921.

Es ist verständlich, daß es eine Anzahl Zwischenstufen und Sonderfälle gibt, die durch diese Bezeichnungen noch nicht ganz erfaßt sind. So ist der Fall der offenen Capillare zu betrachten.

wenn sie unter der Form eines Grübchens, also einer geringen rings begrenzten Vertiefung auf einer Körperoberfläche vorhanden ist. Wächst nämlich diese Vertiefung nur nach dem Körperinnern zu, so wird sie allmählich zu einer „sackförmigen“ Capillare, und zwar bezeichnet man sie nur so lange als offene Capillare, als diese Vertiefung noch nicht eine größere Entfernung als die größte Entfernung im Capillarquerschnitt überschritten hat. Es hat sich als wichtig erwiesen, das obere Ende einer jeden Capillare als offene Capillare zu betrachten, weil es sich durch seine Sonderstellung stets, z. B. beim Füllvorgang, als solche benimmt. Fast nie ist eine Capillare ihrer Wirkungsweise nach ein einfaches Gebilde, sondern stets ein System. Oft ist man gezwungen, einzelne Teile dieses Systems gesondert zu betrachten, weil sie allein entscheidend sind, während alle übrigen Teile nur eine untergeordnete Rolle spielen. Hierzu rechnen vorzugsweise die eben genannten offenen Capillaren jedes Systems.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß man ein Bündel offener Capillaren, deren gemeinsamer Querschnitt sich zwar zusammenkrümmt, jedoch sich nicht schließt, als „offene gemischte“ Capillare bezeichnen kann.

Zwischen den echten und den gemischten Capillaren gibt es zahlreiche Übergänge, so daß man rein praktisch auch dann Capillaren als echte bezeichnen kann, wenn ihr Querschnitt der mathematischen Kreislinie nicht ganz entspricht, eine Ausnahme, die allerdings nur dann zulässig ist, wenn es sich um die Produkte des Zufalles (s. u.) handelt, wie z. B. Glascapillaren, bei denen ein mit einiger Genauigkeit kreisrunder Querschnitt doch immerhin so schwer zu erreichen ist, daß *O. Rother*¹⁾ vorschlug, lieber von vornherein elliptische Querschnitte zu wählen, da es doch nicht möglich wäre, kreisrunde zu erzielen. Man wird beim Vergleich zweier gemischter Querschnitte auch sagen dürfen, daß der eine in seinem Verlaufe der echten näherliege als der andere.

Die „offenen“ Capillaren sind im Grunde das Urelement, aus denen die echten wie die gemischten geschlossenen Capillaren hervorgehen, wobei es wieder ganz auf den Verlauf ihrer Querschnittsline ankommt. Winkel sowohl wie Teile gleichmäßig gekrümmter Kurven ergeben aneinandergelagert eine gemischte Capillare.

Außer der Größe des Krümmungsradius bzw. des Winkels einer offenen Capillare ist noch ihre „Tiefe“ von Bedeutung. Sie wird am besten bezeichnet und gemessen durch die Länge der Winkelhalbierenden vom Scheitelpunkt bis zur Mitte der

¹⁾ *Wiedemanns Ann.* 21. 576 (1884).

Verbindungsline der Endpunkte der Winkelschenkel, gibt also das Verhältnis der beiden Winkelschenkelängen an.

Eine große Tiefe und besonders kleine Krümmungsradien (Winkel) ergeben sich häufig bei der Aneinanderlagerung zweier massiver Körper. Die hierbei im Berührungspunkte entstehenden Capillaren, vielfach als „V-förmig“ bezeichnet, bieten besondere Eigentümlichkeiten, wenn die Körper des dispersen Systems kugelhähnlich sind.

Wenn man gemischte Capillaren aus Glas durch Zusammendrücken über der Flamme erweichter Glasröhren herstellt (s. u.), so kann man Krümmungen der Glaswand erreichen, die makro-

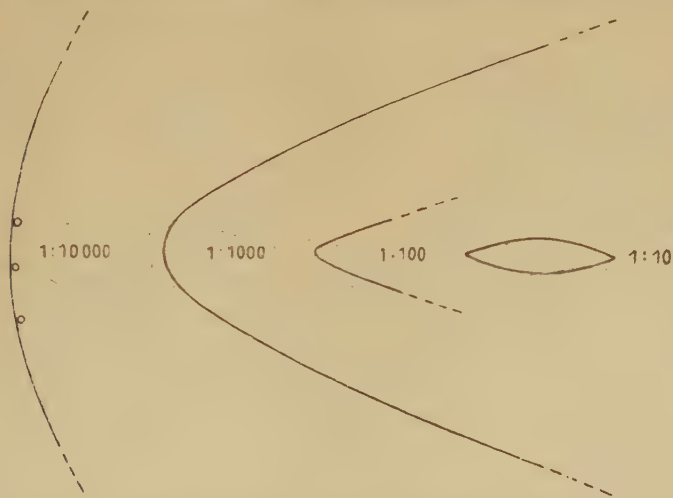


Fig. 922. Die Krümmung einer Glascapillare 10-, 100-, 1000- und 10.000mal vergrößert; in der größten Krümmung drei Kolloidteilchen von $0,1\ \mu$ ebenfalls 10.000mal vergrößert.

skopisch das Aussehen eines echten Winkels haben. Aber bei entsprechender Vergrößerung erkennt man, daß die Oberflächenspannung des Glases einen Winkel nicht entstehen läßt, daß der Krümmungsradius vielmehr noch eine recht erhebliche Größe besitzt. An der obenstehenden Fig. 922 sieht man rechts den bereits zehnfach vergrößerten Querschnitt einer solchen Capillare. Nach links folgt dann dieselbe Krümmung, jedesmal um das Zehnfache vergrößert, also die hundertfache, die tausendfache und die zehntausendfache Vergrößerung. In die letztere sind als drei winzige Kreise Kolloidteilchen von $0,1\ \mu$ Durchmesser ebenfalls zehntausendfach vergrößert eingezeichnet. Auch der Radius des Kolloidteilchens wäre als Radius der Capillarkrümmung noch zu groß, um als Winkel gelten zu können, wenn man hier die Atome als letzte Einheit gelten läßt. Solche Winkel werden aber

leicht durch die genannte Aneinanderlagerung mehrerer Körper gebildet. Hand in Hand mit dem Krümmungsradius geht die Annäherung der Wände, denn eine große Krümmung spreizt die Wände auseinander, eine kleine nähert sie entsprechend.

3. Die Capillarflüssigkeit.

Die Wirksamkeit einer Capillare oder eines Capillarsystems entfaltet sich erst, wenn eine oder mehrere Flüssigkeiten in sie eintreten sollen oder sich in ihnen befinden und Änderungen der Lage, des Systems oder anderer Umstände stattfinden, wie sie z. B. beim Schütteln eines porösen Körpers oder durch Änderungen des Druckes, z. B. bei Filtrationen, vorgenommen werden.

Es ist etwas wesentlich Verschiedenes, ob man wünscht, die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit in echten Capillaren bzw. zwischen planparallelen Platten zu bestimmen, oder ob man die Gestalt kennenlernen will, die diese Flüssigkeit in capillaren Räumen einnehmen wird, die nicht einem dieser beiden Formenextreme angehören. Diese beiden Extreme verbinden mit dem Ausmaß ihres Durchmessers bzw. ihres einfachen Abstandes unweigerlich eine bestimmte Höhe des Flüssigkeitsaufstieges. Man erhält daher die irrige Meinung, daß bei Ausmaßen über einige Millimeter hinaus ein capillarer Aufstieg nicht mehr zustande kommt, daß sein Optimum an diese beiden Formenextreme geknüpft ist, und daß zum Aufstieg stets der capillare Querschnitt mit Flüssigkeit vollgefüllt sein müsse, also ein entsprechendes Flüssigkeitsquantum erforderlich ist, um eine bestimmte Höhe zu erreichen, also Beziehungen bestehen, die sich mit der bekannten Formel zur Berechnung der Oberflächenspannung $\sigma = \frac{1}{2} r h s \cdot g$ und mit dem Jurinschen Gesetz $h d \cdot d = h_1 d \cdot d_1$ verbinden. Aber diese Vorstellungen und die sich an sie knüpfenden Schlußfolgerungen entsprechen in keiner Weise den außerordentlichen Möglichkeiten, die sich für capillare Räume ergeben, deren Querschnitte von den oben genannten Extremen abweichen.

Die Bewegung einer Flüssigkeit in Capillaren wird einerseits durch die Benetzbarkeit der Capillarwandung durch diese Flüssigkeit und andererseits durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bestimmt. Für den einfachen capillaren Aufstieg in einer echten Capillare kann, wie von der Oberflächenbestimmung bekannt ist, die an der Kreisperipherie angreifende Kraft mit dem Gewicht der aufgestiegenen Flüssigkeitssäule in Beziehung gesetzt werden:

$$2 \pi r \sigma = \pi r^2 h s g,$$

wobei σ die auf die Streckeneinheit wirkende Oberflächenspannung, h die Steighöhe, s die Dichte, g die Erdbeschleunigung und r der

Radius des Rohres ist. Die einfache Form des Meniscus läßt eine verhältnismäßig leichte Höhenbestimmung zu, wenigstens solange es sich um durchsichtiges Wandmaterial handelt. Parallele Platten zeigen einen entsprechend langgestreckten, eventuell gebogenen Meniscus. Offene Capillaren und damit auch *Grunmachs* im Winkel gestellte Platten geben ihren Menisken ganz außerordentlich verschieden gestaltete Formen, wodurch in gemischten Capillaren ein Vollaufstieg nebst seitlichen Aufstiegen, genannt „Meniscusarme“, ebenfalls in verschiedenster Gestalt entstehen. Den Vollaufstieg kann man auch hier messen. Die Meniscusarme oder die Füllung einfacher offener Capillaren zeigen dagegen regelmäßige oder unregelmäßige Kurven zahlloser Anstiegspunkte, deren höchster Punkt sich oft der Beobachtung entzieht (s. u.).

Es hat sich nun gezeigt, daß die Form, die in echten Capillaren entgegtritt, den niedrigsten Vollaufstieg von allen geschlossenen Capillaren aufzuweisen hat, sowohl wenn man sie untereinander bei gleichem Umfang wie bei gleichem Inhalt des Querschnittes vergleicht. Voraussetzung ist dabei jedoch, daß die Querschnittsform der Capillare nach oben hin prismatisch bis zu einer durch die Länge der Meniscusarme bestimmten Höhe beibehalten wird oder noch kleinere Krümmungsradien oder größere Tiefen der offenen Capillaren aufzuweisen hat. In solchen Fällen ist bereits der Vollaufstieg in gemischten Capillaren stets höher als in echten. Zu dieser Höhe kommt dann noch die Reichweite der Meniscusarme. Hieraus läßt sich die äußerst wichtige Tatsache erkennen, daß offene wie gemischte Capillaren echte Capillaren aussaugen können bzw. Flüssigkeiten aus dem in ihnen erreichten Höchststand noch weit höher befördern können. Der Verlauf der Krümmungen eines Capillarquerschnittes bzw. der Serie der aufeinanderfolgenden Querschnitte in einem System ist also wesentlicher für die Steighöhe als die durch den Radius oder die einfachen Abstände gekennzeichnete Weite des Lumens.

Für die echte Capillare ist allein der Radius maßgebend, wächst er, so wird die Steighöhe geringer und umgekehrt gemäß der zitierten Formel. Bei den planparallelen Wänden tritt an die Stelle des Radius der Abstand a :

$$\sigma = \frac{1}{2} a h s g.$$

Bei den offenen und gemischten Capillaren vereinigen sich beide.

Die *Grunmachs*chen Platten zeigen einen echten Winkel, d. h. einen Krümmungsradius von äußerster Kleinheit. Da die letzten Einheiten des Winkels, die der Krümmungskreis bestreicht, Moleküle sind, so liegt der Krümmungsradius auch in

der Größenordnung der Moleküle. Dagegen beläuft sich der Wert des größten Krümmungsradius in einer echten Capillare bzw. der offenen Capillare, die aus dieser echten durch Längshalbierung entstanden ist, auf zirka 1 mm. Zwischen diesen Werten liegen die Krümmungsradien der anderen offenen Capillaren. Stellt man nach einem der hier angegebenen Verfahren eine offene Capillare her, so wird von vornherein deren Krümmungsradius erheblich unter dem der im allgemeinen hergestellten echten Capillare liegen. Stellt man eine gemischte Capillare durch Zusammendrücken echter Capillaren her (s. u.), ohne daß man dabei den Umfang verändert, so muß eine Anzahl von Krümmungsradien stark abnehmen, eine andere Zahl stark zunehmen. Gleichzeitig aber rücken die Peripherien der letzteren einander näher, d. h. der an Stelle von $2r$ tretende Abstand wird kleiner als $2r$, die Vergrößerung der Krümmungsradien wird dadurch in ihrer Wirkung mehr oder weniger aufgehoben. Daraus ergibt sich, daß die echten Capillaren geringere Anstiege als die gemischten Capillaren zeigen müssen, was vom Experiment bestätigt wird. Wenn der Querschnitt einer offenen Capillare kein echter Winkel im Sinne der *Grunmachschen* Platten ist, so sind seine Schenkel Kurven, die wiederum durch Krümmungsradien von entsprechender, erheblicher Größe dargestellt werden. Zu ihrer genauen Bestimmung muß auch die Lage der Krümmungsmittelpunkte angegeben werden.

Wenn eine echte Capillare aus der senkrechten Stellung in eine schräge gedreht wird, so steigt zwar der Flüssigkeitsfaden in ihr höher, der senkrechte Abstand vom Niveau der Vorratsflüssigkeit bleibt jedoch der gleiche.

Bei gemischten Capillaren kann jedoch außerdem eine Verlagerung der Flüssigkeit von einer offenen Capillare in eine andere stattfinden, so daß sich also in den Meniscusarmen die Tiefe der Flüssigkeit mehr oder weniger stark ändert.

Zum Zweck einer vorläufigen Angabe über den Habitus von Capillaren, die zwar vom wissenschaftlichen Standpunkt aus als primitiv bezeichnet werden muß, die aber bis zur Aufstellung strengerer Ausdrücke gelten muß, kann man oft mit Nutzen Bezeichnungen verwenden, wie sie *Washburn*¹⁾ (Fig. 923) für poröse Körper angab: geschlossene Poren, Kanäle, Sackgassensporen, Taschen- und Schleifenporen, Makro- und Mikroporen. Für die Querschnitte finden sich in der Botanik günstige Ausdrücke, wie zwei-, drei- usw. -schneidig, -eckig, -kantig, -seitig und für die Anordnung die Ausdrücke für Wurzelformen und Blattordnungen. So ungenau diese Bezeichnungen zunächst erscheinen, so läßt

¹⁾ *Washburn*: Journ. Amer. Ceram. Soc. 4. 916 (1921).

sich doch sofort ein gewisser Anhalt dafür gewinnen, wie z. B. Verdrängungsvorgänge in ihnen verlaufen werden, da ja das spezifische Gewicht und die Erdanziehung eine ausschlaggebende Rolle für die capillare Bewegung spielen. Ebenso sind die Bezeichnungen „enge“ und „verstopfte Poren“ als primitive Vorstufe zu bezeichnen, wenn sie nicht überhaupt unzutreffend gebraucht werden. Etwas anderes ist ihre Verwendung für Methoden, die mit anderen Energien die Oberflächenspannung unterdrücken, wie z. B. bei der Druckfiltration.

Eine Einteilung, die die Herkunft der Flüssigkeit im Boden kennzeichnet, ist die von Zunker¹⁾: Das von oben eindringende

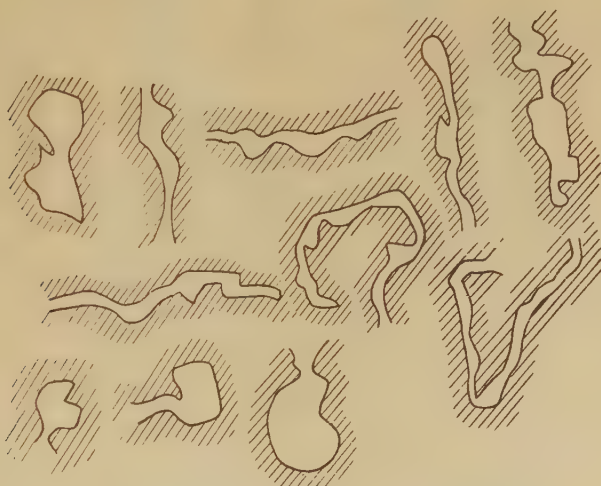


Fig. 923. Porenformen nach Washburn.

Senkwasser, das die Teilchen umhüllende hygroskopische Wasser, das zwischen den Teilchen hängengebliebene Haftwasser, das aus dem Grundwasser aufgestiegene und noch mit ihm in Verbindung stehende Capillarwasser und das Grundwasser selbst (s. Fig. 924).

Versluys²⁾ teilt für Sandkörner den capillaren Aufstieg in mehrere Zustände, die von der Menge des aufgestiegenen Wassers abhängen, nämlich in den capillären, den funikulären und den pendulären Zustand. Im capillären Zustand sind die

¹⁾ Zunker: Kulturtechniker. 1926. S. 148.

²⁾ J. Versluys: Intern. Mitt. f. Bodenk. 7. 117 (1917). Eine der Capillarität zugeschriebene Eigenschaft, die Plastizität, beruht nach Anschauung einiger Forscher auf der schuppigen Form der Teilchen, so daß zwischen diesen schlitzförmige Wasserwege angenommen werden; vgl. jedoch die von Salmang angeführten Theorien über die Ursachen der Bildsamkeit der Tone. Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 162. 115 (1927).

capillaren Zwischenräume völlig mit Wasser gefüllt, im pendulären Zustand sind nur noch Wasserreste zwischen den Körnchen erhalten, wie sie sich auch ergeben, wenn man auf zwei mit der konvexen Ausbuchtung zusammengehaltene Uhrgläser Wasser gießt. Der funikuläre Zustand ergibt sich bei anders gestalteten Körnern als Zusammenhang des Wassers (Wasserfäden, Meniscusarme) zwischen diesen pendulären Wasserkörpern. Penduläre und funikuläre Wasserkörper sind daher zwei Füllungszustände gemischter



Fig. 924. Verteilungsarten des Wassers im Boden nach Zunker.

Capillaren. (Abbild. siehe auch bei Mitscherlich, Bodenkunde. S. 131, 4. Auflage. 1923.)

Wie aus dem bisher Gesagten zu entnehmen ist, bereitet die Klarlegung komplizierter capillarer Verhältnisse so große Schwierigkeiten, daß man entweder zu bildlicher Darstellung oder zur Ungenauigkeit oder zu großen Umwegen gezwungen ist. Um nun zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten beizutragen und auch um nun von den erfaßbaren Querschnitten zu den optisch nicht erfaßbaren eine Zugangsstraße zu finden, ist neuerdings ein Vorschlag gemacht worden, der eine Formulierung von sogenannten „Capillarradikalen“ vorsieht¹⁾. Findet man

¹⁾ Schultze: Abh. 9.

nämlich einen Vorgang in einem Capillarsystem der optisch nicht erfaßbaren Ordnung, wie man ihn ähnlich auch in einem der größeren Ordnungen beobachten kann, so ist der Schluß gestattet, daß — wenn auch nicht die gleichen Krümmungsradien bzw. die gleichen Querschnitte bestehen können — so doch die Aufeinanderfolge der Querschnitte in den beiden Systemen eine Ähnlichkeit haben werden. Es wird daher in dem neuen Vorschlag die Art der Aufeinanderfolge der Capillarquerschnitte zum Prinzip erhoben, und zwar durchaus im Sinne der offenen und gemischten Capillaren, ihrer Abflachung und ihrer Vertiefung. Eine mehr oder weniger große Serie von Capillarquerschnitten, die im gleichen Sinne sich wandeln oder gleichbleiben, wird zu einem Radikal zusammengefaßt und die Radikale formelartig aneinander gereiht. Die formelmäßige Zerlegbarkeit von Capillaren, z. B. wenn verschiedene Benetzbarkeiten vorhanden sind, hat im Gefolge, daß eine sorgfältige Klarlegung der capillaren Systemverhältnisse möglich und auch notwendig wird, so daß Einzelheiten, die sonst unbeachtet bleiben, genügend hervortreten können.

Es ist z. B. für die Füllung sackförmiger Capillaren eine Beziehung zwischen der Querschnittsfolge¹⁾, also dem entsprechenden Radikal, und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit gefunden worden. Es liegt infolgedessen die Möglichkeit auf der Hand, die verschiedenen Methoden, die die Bestimmung der Oberflächenspannung benutzen, umgekehrt zu einer Aussage über die Teilchen heranzuziehen, an denen die Änderung der Oberflächenspannung einen anderen capillaren Effekt hervorruft.

a) Flüssigkeitsbindungen.

Die Wasserbindung und damit die Flüssigkeitsbindung in dispersen Systemen überhaupt verlangt eine Differenzierung der Kräfte, die diese Bindung herbeiführen. Doch muß gesagt werden, daß diese Kräfte gewöhnlich dem Gebiet zugewiesen werden, dem die Untersuchungsmethode entstammt, ohne daß über deren eigene Zugehörigkeit völlige Klarheit herrscht.

Man unterscheidet so im besonderen für Wasser: Okklusionswasser, Adsorptionswasser, Capillarwasser, kolloidgebundenes Wasser, osmotisch und chemisch gebundenes Wasser²⁾. Alle diese

¹⁾ Schultze: Abh. 3 und 6.

²⁾ Wo. Ostwald: Koll.-Zeitschr. 29. 320 (1921); Liter. über Gefrierpunktniedrigung und capillare Räume s. Höber: Physik. Chemie der Zelle und Gewebe 1922, 5. Aufl., S. 373; Kuhn: Koll.-Zeitschr. 35. 275 (1924).

Bindungsformen können nebeneinander vorkommen, und zwar liegen ihre Extreme oft so eng nebeneinander, daß sich die Anerkennung zahlloser Übergangsstadien nicht umgehen läßt.

Ein wasserhaltiger Stoff enthält oft größere Räume, Räume, die über 1 mm im Querschnitt zeigen. Sie verdanken ihren Ursprung mehr dem zufälligen Entstehen, wie z. B. der Aneinanderlagerung disperser Teilchen oder Fasern, einer Gasblasenbildung u. dgl. Sind diese Gebilde offen, so bezeichnet man ihre Struktur als schwammartig, sind sie geschlossen als wabenartig. Die Struktur ihrer Wände ist nicht berücksichtigt, weil sie zunächst nicht wesentlich ist.

Die Bindungsart der Flüssigkeit durch Schwammstruktur ist nur locker, geringe Druckveränderungen entfernen die Flüssigkeit. Die Wabenstruktur verlangt dagegen ein Öffnen einer Wabenwand, was — besonders wenn man in niedere Größenordnungen hinabsteigt — mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, da oft ein äußerer, auch stark gesteigerter Druck sie nicht zerstört, z. B. wenn eine größere Anzahl von Pflanzenzellen zugleich geöffnet werden soll. Häufig wendet man zur Sprengung solcher widerstandsfähigen Wabenwände die Gefriermethode an, so daß die Zerreißung von innen her erfolgt. Ist die Öffnung erfolgt, so tropft die Flüssigkeit eventuell ab oder man kann sie mit jedem einfachen Capillarsystem herausaugen. Keineswegs braucht hierdurch aber die eventuell in und an den Wänden auf eine der übrigen Arten gebundene Flüssigkeit erfaßt zu werden. Die Bindung der Capillarflüssigkeit verlangt eindeutig von dem zur Aussaugung benutzten System eine wenigstens gleich gute Benetzbarkeit und möglichst einen kleineren Krümmungsradius der Capillare, der es gelingt in die Capillarflüssigkeit der Wabenwand einzutauchen.

Die Anwendung einfacher mechanischer Drucke zur Entfernung von Capillarflüssigkeit wird je nach dem Zustand des Capillarsystems eine sehr verschieden große Aufgabe sein, denn sie muß den flüssigkeitserfüllten Raum verkleinern. In capillarer Beziehung läßt sich aus solcher Methode nur eine ungenaue Erkenntnis über die Menge der festgehaltenen Flüssigkeit, nichts aber über ihre Verteilung oder die Stärke oder die Festigkeit der Bindung erkennen.

Eine Flüssigkeit ist dann kolloid gebunden, wenn sie sich in Capillaren kolloider Dimensionen befindet. Die Arbeiten *R. Zsigmondys* und seiner Mitarbeiter haben dies Gebiet weitgehend entwickelt. Besonders dienten ihnen hierzu die von *van Bemmelen* begonnenen Untersuchungen über die Flüssigkeitsabgabe und -aufnahme des Kieselsäuregels, aus denen sie eine Methode zur Bestimmung der Capillarquerschnitte in Gelen ableiteten

(s. Abschnitt 6 d). Hier ist besonders die Anschauung *Zsigmondys* wichtig, daß die im feuchten Gel anfangs gleichmäßig verteilten Kolloidteilchen beim Eintrocknen des Gels sich derart zusammenlagern, daß bestimmte Capillarsysteme entstehen. Die Kolloidteilchen geraten dabei unter den zunehmenden, zusammen-

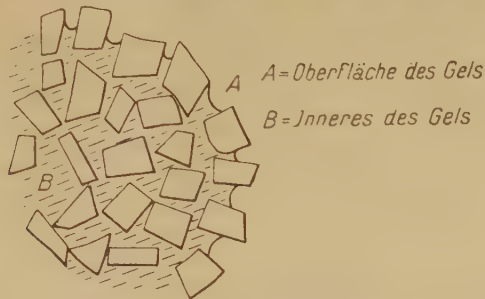


Fig. 925. Beschaffenheit eines Kieselsäuregels nach *Zsigmondy*.
A = Oberfläche des Gels; B = Inneres des Gels.

pressenden Druck der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, deren Oberflächengröße durch die Starrheit der Teilchen anwächst, wodurch andererseits die Flüssigkeitsteilchen einen stärker werdenden Zug erfahren (Fig. 925, 926 und 927).

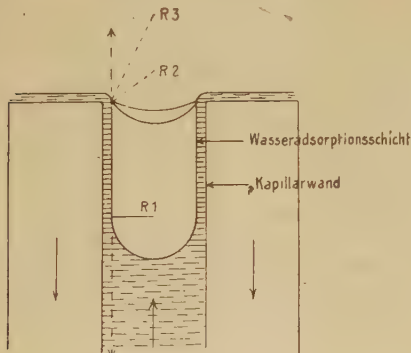


Fig. 926.

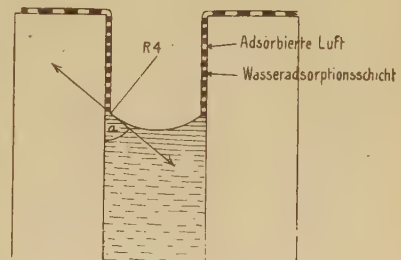


Fig. 927.

Fig. 926 und 927. Benetztes und schlecht benetztes Capillarlumen, gekennzeichnet durch die verschiedenen Adsorptionsschichten und Länge der Flüssigkeitskrümmungsradien. (Umgearbeitete Zeichnungen nach A. Neugebohrn; siehe auch Abschnitt 10, Anmerkung *Patrik* und *Grimm*.)

Die Lagerung der Teilchen wird bei der Eintrocknung des Gels die gleichmäßigste und engste sein, wie sie nach *Wo. Ostwald*¹⁾ durch die Erscheinung der capillaren Selbstordnung gefordert wird.

Hierdurch entsteht die starke Verhärtung oberflächlich schnell abtrocknenden Agars, Torfs u. dgl.²⁾ Sehr wesentlich ist

¹⁾ *Wo. Ostwald*: l. c.

²⁾ *Hatschek*: Koll.-Zeitschr. 35. 67 (1924).

ferner der Befund *Ehrenbergs* und *van Zyls*¹⁾, daß die Bodenkrümel, d. h. die feinen, durch das Zusammenhalten der einzelnen, kleinen und sehr kleinen Bodenteilchen entstandenen Anhäufungen durch Überführung in den lufttrockenen Zustand erheblich befestigt werden und durch Schlämmen nur sehr schwer und langsam in ihre Bestandteile zerlegt werden können.

Diese Verhärtungen elastischer Gele führen zur Bildung von Wänden, also auch festen Capillarwänden, wodurch die capillaren Vorgänge bestimmte Richtungen erhalten, so daß sie durchaus dem Verhalten starrer Gele entsprechen. Hierher gehört auch die Umwandlung des Gelatinegels nach *Bachmann*²⁾ in ein starres Gel durch allmähliches Überführen des Wassergels in das Alkoholgel.

Für die Gestaltung aller dieser capillaren Systeme finden sich bisher nur ganz ungefähre Andeutungen, oft überhaupt nur die Wahrscheinlichkeit ihrer Existenz. So betrachtet man *Zsigmondys* Primärteilchen³⁾ als kompakte Kolloidteilchen, die Sekundärteilchen als erheblich größere, Flüssigkeit (Lösung) einschließende Teilchen, die Millionen von Molekülen aufweisen können. Zerkleinerung zerstört solche Bildungen, wie es überhaupt das Bestreben ist, die Bindungsart durch mehr oder weniger vorsichtige Bearbeitung zu lösen, um ihre wahre Natur zu erkennen.

Vor allem gelten die fortgesetzten Bemühungen dem Ziel, capillargebundenes von chemisch gebundenem Wasser zu trennen. *Willstätter*⁴⁾ und seine Mitarbeiter versuchten dies durch kurze vorsichtige Behandlung von Hydrogelen mit Aceton, aber es muß sehr bezweifelt werden, daß man auf diese Weise das gesamte Capillarwasser, insbesondere auch aus den sackförmigen Capillaren, extrahieren kann. Andere⁵⁾ versuchten mit Hilfe von Gefrierpunktsdepressionen zur Entscheidung zu kommen. Verschiedene Erstarrungstemperaturen sollen verschiedenen Wasserbildungen entsprechen. Aber diese Auslegung bedarf ebenfalls noch sicherer Grundlagen, denn die Zahl der Möglichkeiten für das Vorhandensein⁶⁾

¹⁾ *P. Ehrenberg* und *J. P. van Zyl*: Intern. Mitt. f. Bodenk. **7**. 90 (1917).

²⁾ *Bachmann*: Zeitschr. f. anorg. Chem. **100**. 45 (1917; dieses Handbuch, Abt. III, Teil B.

³⁾ *Zsigmondy*: Zeitschr. f. physik. Chem. **124**. 145 (1926).

⁴⁾ *Willstätter*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **57**. 58, 1086, 1499; siehe dagegen *Zsigmondy*: Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **59**. 467 (1926); *Flaschenträger*: Deutsche med. Wochenschr. **1927**.^a S. 569.

⁵⁾ *Kuhn*: Koll.-Zeitschr. **35**. 276 (1924); *Foote* und *Saxton*: Journ. amer. Soc. **39**. 1103 (1917); *Hagiwara*: Koll.-Zeitschr. **32**. 154 (1923), Umwandlung von Hydratwasser in Adsorptionswasser.

⁶⁾ *Russel-Brehm* (Boden und Pflanze. 1914. S. 137 und 178): Über die Bewegungsgeschwindigkeit des von den Bodenkolloiden festgehaltenen Wassers. (Gesetz von *Schübler*: Feuchtigkeitsgehalt und Struktur des Bodens); *K. Flerow* Koll.-Zeitschr. **42**. 66 (1927): Über die Abhängigkeit des Welkens der Pflanzen

capillarer „Bindungen“ ist derart gestiegen, daß mit einer außerordentlichen Verbreitung zu rechnen ist.

b) Über die Dicke der Capillarschicht.

Für echte Capillaren nimmt man als obere Grenze einen Durchmesser von 1 bis 2 mm an, ebensolchen Abstand für parallele Wände. Für offene und gemischte Capillaren sind vorzugsweise der bzw. die Krümmungsradien wichtig; deren untere Grenze, die hauptsächlich von Interesse ist, liegt in der Größenordnung der Moleküle, wie sich aus den capillaren Effekten an der Berührungsstelle zweier Körper ergibt. Doch kommt hierbei die Annahme in Betracht, die man über die Grenze der Adsorptions- oder Benetzungsschicht hegt. Diese wird einmal zu ein bis zwei Molekülschichten dann auch zu zehn Molekülschichten angenommen, während andere Autoren berechtigt zu sein scheinen, eine völlige Unabhängigkeit der adsorbierten Schicht von der kurzen Reichweite der Molekularkräfte zu konstatieren.

Die Grenzen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen und damit der eigentlichen capillaren Erscheinungen werden vielleicht am besten durch folgende Aufstellung von *Reinders*¹⁾ veranschaulicht:

„1. Ist das Kolloid ein Suspensoid und sind die darin enthaltenen festen Teilchen noch von so großer Dimension, daß wir bei ihnen eine konstante Oberflächenspannung bezüglich der umhüllenden Phase annehmen können, dann gelten für ihr Verhalten gegenüber zwei Flüssigkeiten die früher auseinandergesetzten Beziehungen der Oberflächenspannungen, kurz die Benetzungsformel. 2. Sind die Teilchen der dispersen Phase so klein, daß man sie als Aggregate von relativ wenig Molekeln betrachten muß, so wird die Oberflächenspannung dieser Aggregate sehr stark abhängig von der Zahl dieser Moleküle, und es kann geschehen, daß kolloide Lösungen desselben Stoffes, je nach der Größe der Teilchen, ein ungleiches Verhalten gegenüber einer zweiten Flüssigkeit zeigen. 3. Erreichen die Teilchen molekulare Dimensionen, so verliert der Begriff Oberfläche und Oberflächenspannung seinen Sinn. Die Lösung ist eine gewöhnlich molekulare, und der gelöste Stoff wird sich nach dem Teilungsgesetz über die beiden Lösungsmittel verteilen,

vom kolloidgebundenen Wassergehalt der Böden; ferner *Richter-Quittner*: *Biochem. Zeitschr.* **121**. 273 (1921); *Justin-Müller*: *Koll.-Zeitschr.* **37**. 238 (1925): Über die „Turgoide“; *E. A. Fischer* *Journ. agricul. Science.* **14**. 204 (1924): Über imbibitionale Feuchtigkeit; *Neugebohrn*: *Inaug.-Diss.* Breslau 1927; *Wo. Ostwald*: *Koll.-Zeitschr.* **29**. 316 (1921); siehe besonders die Tafeln „Übersicht über die wichtigsten Bindungsformen des Wassers im Torf und über die Mittel, dieselben zu lockern und zu zerstören.“

¹⁾ *W. Reinders*: *Koll.-Zeitschr.* **13**. 240 (1913).

und, wie hinzugefügt werden muß, für das Verhalten an der Flüssigkeitsgrenze wird der *Gibbs-Thomsonsche* Satz bzw. das Adsorptionsgesetz von *Freundlich* maßgebend sein.”

Nimmt man eine bestimmte Reichweite der molekularen Anziehungskräfte an, so hat man, wie bereits *Langmuir* zugibt, die *Rauigkeit* der Oberflächen, d. h. also die Krümmung der offenen Capillaren, zu berücksichtigen, weil eine Überlagerung der Anziehungskräfte in ihnen zustande kommen muß. Infolgedessen werden sich Adsorption und Capillarität fast stets vergesellschaftet finden (wenn man nicht überhaupt die Adsorption als eine Erscheinungsform der Capillarität betrachtet). Bezeichnend hierfür ist die Bestimmung der Hygroskopizität nach *Mitscherlich*¹). Dieser bezeichnet die Hygroskopizität als „die Wassermenge, ausgedrückt in Gewichtsprozenten des trockenen Bodens, welche die Oberfläche in der Dicke einer Molekülschicht Wasser bedeckt. Die Hygroskopizität bildet somit die Grenze zwischen Benetzung und Capillarität, insofern der Boden, solange die Hygroskopizität nicht erreicht ist, noch von Wasserelementen benetzt wird, insofern aber, sobald die Hygroskopizität überschritten wird, weitere Wasserelemente capillar zwischen den benetzten Wänden festgehalten bzw. geleitet werden”. Die von *Mitscherlich* angegebenen Methoden zur Bestimmung der Oberfläche mit Hilfe der Hygroskopizität wurden neuerdings wieder von *Neugebohrn*²) angegriffen, indem dieser unter Zusammenfassung der Angaben anderer Untersucher klarstellte, daß diese Bestimmung nicht nur die Bedeckung der Oberfläche mit einer einmolekularen Schicht erfaßt, sondern auch die Capillarität (wie *Mitscherlich* zum Teil zugibt) und die Quellung.

Vielfach wird die Quellung mit ihren hohen Werten sehr in den Hintergrund treten, so daß bei sehr sorgfältiger Definition der capillaren Verhältnisse mit Hilfe der Hygroskopizitätsbestimmung immerhin noch für manche Zwecke ein brauchbares Maß der Oberflächengröße erhältlich ist.

Noch größere Flüssigkeitsmengen als bei der *Mitscherlichschen* Hygroskopizität finden sich bei der Benetzungsadsorption von *Bartsch*³), die dieser im besonderen am Festsetzen kleinster suspen-

¹) *E. A. Mitscherlich*: Dieses Handbuch. XI, 3 (1924).

²) *A. Neugebohrn*: Inaug.-Diss. Breslau 1927. Im gleichen Sinne lauten die Untersuchungen von *R. v. d. Leeden* und *F. Schneider* bei der Bestimmung der Kolloidstoffe im Boden. Intern. Mitt. f. Bodenk. 1912. S. 81; siehe auch *Stoklasa* und *Doerell*: Biophys. und biochem. Durchforschung des Bodens. 1926. S. 141 ff., hier auch Literatur und Besprechung der Farbeabsorption zur Bestimmung der Oberflächengröße.

³) *Bartsch*: Koll.-Zeitschr. 38. 177 und 321 (1926); Kolloidchem. Beih. 20. 50. Hier seien die Untersuchungen von *Quincke* (Ann. d. Phys. u. Chem. 137. 402 [1869]) genannt (weil sie auch jetzt noch vielfach zitiert werden), der die Reichweite der molekularen Attraktion des Glases feststellen wollte, indem er außerordentlich

dierter Öltröpfchen auf Mineralien studierte. Er bestimmte die sehr geringen Mengen durch Verseifung des Öls und Bestimmung der Tropfenzahl im Stalagnometer. Die Benetzungsadsorptionsschichten sind hierbei so dick, daß eine Reichweite der Molekularkräfte der festen Oberfläche gar nicht in Frage kommt. Die Vorgänge bei dieser Erscheinung sind hier auch deshalb von Interesse, weil *Bartsch* auf den verstärkenden Einfluß der Oberflächenrauigkeit¹⁾ hinweist.

Wie stark die Schichtdicke der Adsorptionsschicht schwanken kann, läßt sich aus *Ostwalds*¹⁾ Ausführungen erkennen, der an die Stelle der einmolekularen Schicht die einmicellare Schicht setzt, denn das adsorbierte Teilchen kann ebensogut ein Kolloidteilchen sein. Dessen Größe, die ja die Schichtdicke repräsentiert, kann aber bis an die mikroskopische Sichtbarkeit heranrücken. Aus ähnlichen Erwägungen heraus meint *Reinders* zahlreiche Fälle der Kolloidadsorptionen ebensogut als Adhäsion bezeichnen zu können.

Die Grenze Flüssig-Fest in einer offenen Capillare, also die entsprechende Oberfläche der Meniscusarme, ist mehr oder weniger stark gekrümmt. Der einfachste Fall ist der in *Grunmachs* im Winkel gestellten Platten, die der konkaven Oberfläche der Flüssigkeit die Form eines Hyperboloids erteilen. Aus diesem müssen alle anderen Formen sich konstruieren lassen.

Ein Capillarflüssigkeitsarm wird von dieser Oberfläche flüssig-gasförmig und der festen Wand, an der er aufgestiegen ist, eingeschlossen; seine Dicke ergibt sich aus dem Abstand dieser beiden, eventuell unter Abzug der Dicke der Adsorptionsschicht (s. Abschnitt 6 d, „Gelcapillaren“).

4. Die Benetzung, Benetzbarkeit und Verdrängung.

Eine Flüssigkeit „benetzt“ einen festen Körper, wenn sie sich auf seiner Oberfläche auszubreiten strebt. Hierbei ist zunächst an eine ebene, horizontal gelagerte Oberfläche gedacht, auf die ein Flüssigkeitstropfen aufgetragen bzw. aufgetropft ist. Nur der

feine Schichten aus Silber (für Wasser), aus Jod und Schwefelsilber oder Kollodium (für Quecksilber) in keilförmiger Abstufung auf Glas auftrug und die Stelle ermittelte, von der an der Randwinkel konstant wurde. Er findet eine Schichtstärke von 50 μ (wie sie auch *Plateau* aus dem Zerreißen dünner Flüssigkeitslamellen fand). Da die benutzte Silberschicht als eine kolloid-disperse, nicht völlig zusammenhängende Phase zu betrachten ist, so muß man schließen, daß die Silberteilchen tatsächlich erheblich gröber waren, als die auf gleichmäßige Verteilung bezogene Berechnung angibt. Das Glas lag also vielfach frei und war nicht gleichmäßig bedeckt. Es bestand also zweifellos ein System offener, gemischter Capillaren, deren Wandung aus verschiedenem Material, nämlich Glas und Silber bzw. Jodsilber usw. bestand. Solche Wandungen scheinen aber capillare Aufstiege hervorrufen zu können; siehe auch Abschnitt 4 b, *Devaux*.

¹⁾ *Wo. Ostwald: Koll.-Zeitschr.* 32. 57 (1923).

Teil der Flüssigkeit, der dem festen Körper anliegt, ist der Benetzung unterworfen bzw. als die Benetzung ausführend zu bezeichnen. Der an der Grenzfläche Luft — Flüssigkeit liegende Anteil ist der Oberflächenspannung unterworfen, die der Benetzung entgegenarbeitet und bestrebt ist, die Oberfläche zu verkleinern. Je kleiner also die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit ist, je mehr wird sich ihre Gestalt nach der Benetzungsspannung richten, denn diese ist bestrebt, die gemeinschaftliche Oberfläche von Flüssigkeit und festem Körper gegen Luft möglichst klein zu gestalten. Der Tropfen wird also mit abnehmender Oberflächenspannung flacher (s. Fig. 928).

Die Benetzung geht Hand in Hand mit der Verdrängung. Entweder muß eine Flüssigkeit an einer festen Oberfläche ein Gas oder eine andere Flüssigkeit verdrängen, damit die Benetzung zustande kommt. Daher kann (siehe weiter unten) ein Stoff

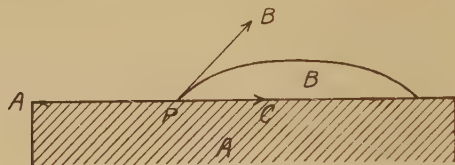


Fig. 928. (Nach Freundlich.)

wohl benetzbar sein, aber es kommt keine Benetzung zustande, weil die Verdrängung nicht gelingt.

Die Benetzung ist ein dem capillaren Aufstieg stets voraus-eilender Vorgang und ist so unzertrennlich mit ihm verbunden, daß zur Messung der Oberflächenspannung nach der Steighöhenmethode nur ein völlig benetztes Rohr genommen werden darf.

Je besser die Benetzung gelingt, desto kleiner wird der Randwinkel, den die Flüssigkeit mit der festen Oberfläche bildet. Je schlechter sie gelingt, je stärkere Hindernisse der Benetzung entgegenstehen, desto größer ist der Randwinkel.

Im allgemeinen benetzen tatsächlich die Flüssigkeiten besser, je geringer ihre Oberflächenspannung ist, also Flüssigkeiten, wie Äther, Alkohol und die meisten organischen Flüssigkeiten, besser als Wasser und Schwefelsäure.

Für die Diskussion der Benetzung und Verdrängung bedient man sich zweckmäßig der im folgenden an den einfachsten Benetzungsvorgängen demonstrierten Bezeichnungsweise und Formulierung¹⁾.

¹⁾ Freundlich: Capillarchemie. 1922. S. 212.

Wenn mit T_{fg} die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, mit T_{sg} die des festen Stoffes und mit T_{sf} die Grenzflächen-spannung des festen Stoffes gegen die Flüssigkeit bezeichnet wird, so ergeben sich drei Möglichkeiten für einen auf einer Oberfläche liegenden Flüssigkeitstropfen. Entweder der Tropfen bildet einen Randwinkel mit der festen Oberfläche oder der Randwinkel wird $\alpha = 0^\circ$, es tritt also völlige Benetzung ein, oder α wird schließlich 180° , d. h. völlige Nichtbenetzung ist zu verzeichnen, der Tropfen liegt in Kugelform auf der Oberfläche. Diese drei Fälle finden ihren Ausdruck in

1. $T_{sg} = T_{fg} \cdot \cos \alpha + T_{sf}$ oder $T_{sg} - T_{sf} = T_{fg} \cdot \cos \alpha$,
2. $T_{sg} > T_{fg} + T_{sf}$ oder $T_{sg} - T_{sf} > T_{fg}$,
3. $T_{sf} > T_{fg} + T_{sg}$ oder $T_{sf} - T_{sg} > T_{fg}$.

Die Bestimmung der Benetzung kann durch Messung des Randwinkels erfolgen, jedoch ist diese Methode von zweifelhaftem Nutzen, da die Winkelwerte oft eine ganz erhebliche Hysteresis aufweisen, die durch die oft in kurzer Zeit eintretende Adsorption von Luft an der festen Oberfläche und dadurch eintretende Verdrängung hervorgerufen wird. Ferner sind oft schwere Bedingungen einzuhalten, wie die Versuche von *Quincke* und *Pockels* zeigen. *Vageler* weist auf die zahllosen, wenig befriedigenden Untersuchungen hin, die zu einer teilweisen Abwendung von dieser Bestimmung für Schwimmverfahren geführt haben soll (s. u.). Nach *Freundlich* fehlt noch immer ein Beispiel, in dem der Randwinkel die Forderung erfüllt, die bei einem echten Gleichgewichtszustand an ihn zu stellen wäre, nämlich nicht nur das Vorhandensein eines unveränderlichen Wertes, sondern auch eine leichtbewegliche und umgekehrte Einstellung, wie es an einem Meniscus in einem gut benetzten Rohre zu sehen ist. Immerhin gibt die Randwinkelbestimmung häufig brauchbare Anhaltspunkte für die Benetzung; es sind jedoch besonders Reinheitsgrad der festen Oberfläche und der Flüssigkeit, Luftadsorption, Beobachtungsdauer, Luftbewegung und Form der festen Oberfläche zu berücksichtigen.

a) Widerstände gegen die Benetzung; Capillaranalyse.

Um ein Urteil über die Benetzung zu erlangen, sei im folgenden auf einige der wichtigsten Widerstände, die der Benetzung erstehen können, hingewiesen.

Die Widerstände, die von seiten der zu benetzenden Oberfläche erstehen, sind auf Überzüge von Fetten, Wachsen und ähnlichen Stoffen oder auf Gasadsorption zurückzuführen.

*Devaux*¹⁾ bestimmt die Menge Fett, die nötig ist, um die Benetzung zu ändern, indem er einen Glasstab auf eine Oberfläche von 2.5 cm^2 mit einem Tropfen einer Lösung von 0.02% igem Tripalmitin (bzw. Olivenöl) in Benzol bzw. Tetrachlorkohlenstoff überzieht, wodurch er eine monomolekulare Schicht erhält. Als Kennzeichnung der Benetzbarkeit dient die Erhaltung eines ununterbrochenen Wasserhäutchens auf dem Glasstab. Eine solche Schicht ist unbenetzbar, obwohl die Moleküle zwei bis drei Moleküldurchmesser voneinander entfernt liegen. Nicht immer führt jedoch solche Überlagerung zu den zu erwartenden Resultaten, wie unter anderen *Halmann* und *Krack* an der Durchlässigkeit von mit Paraffin und öligen Substanzen überzogenen Filterkerzen für Bakterien zeigten und wie aus dem großen Gebiet der capillar-chemischen Schlämmverfahren, der Schwimmaufbereitung, hervorgeht. Vielfach stellen sich hierbei noch besondere elektrostatische Einflüsse ein, deren Einfluß verschieden beurteilt wird.

Häufig können Überlagerungen mit dünnen Schichten anderer Substanzen die Grundsubstanz auch leichter benetzbar machen, also hydrophobe Oberflächen in hydrophile umgewandelt werden (z. B. durch Überziehen mit Braunstein²⁾). In der Bodenkunde werden je nachdem einmal in den wachs- und fettähnlichen Stoffen, ein andermal in der Gasadsorption³⁾ die Ursachen der Benetzungshinderung gesehen. Wie *Ehrenberg* und *Schultze*⁴⁾ zeigten, ist es wohl möglich, an Stoffen wie Ruß, Torf, trockenen Böden zu einer Entscheidung zu kommen, welche der beiden Ursachen im gegebenen Fall vorhanden ist.

Die Entfernung der die Benetzung hindernden oder fördernden Schichten geschieht vornehmlich durch Ablösung mit den entsprechenden Lösungsmitteln bzw. durch sorgfältige Extraktion, durch Erhitzen oder Glühen, soweit der Grundkörper dies erträgt. Schwerer ist jedoch vielfach die Entfernung absorbierter Gase, besonders Luft. Hier muß häufig Erhitzung mit gleichzeitig starker Evakuierung verbunden werden, da

¹⁾ *Devaux*: Journ. de Phys. et le Radium. (6.) 4. 293 (1923); siehe auch *Woog*: Compt. rend. 181. 772 (1925).

²⁾ *H. Vierheller*: Chem.-Ztg. 1925. S. 86. Chemisch-technische Übersicht; *A. Remée* und *K. Kvapil* (*Biedermanns Zentralbl. d. Agrikulturchem.* 56. 196): Einfluß der Acidität des Bodens auf die Luftkapazität. Um Böden für die Schlämm-analyse vorzubereiten, werden sie nach *v. Nostitz* (Mitt. d. Intern. Bodenkundl. Ges. 2. 322 [1926]) in Wasser durch eine Luftpumpe im Wallen erhalten; bisher kochte man die Böden aus, worunter der Dispersitätsgrad litt. In jedem Falle sind es Benetzungsvorgänge.

³⁾ *F. Goppelsroeder* (Verhandl. d. Naturforsch.-Ges. zu Basel 1907): In feuchten Fasern steigen flüssige wie gelöste Körper höher als in trockenen, ebenso erhält man größere Steighöhen bei vermindertem Luftdruck als bei gewöhnlichem.

⁴⁾ *J. Ehrenberg* und *Schultze*: Koll.-Zeitschr. 15. 183 (1914); siehe dagegen *Albert* und *Köhn*: Intern. bodenkundl. Ges. 2. 146 (1926).

die Gashäute hartnäckig festgehalten werden (siehe auch Herstellung der Glascapillaren). Ebenso werden empfindliche Körper behandelt, so daß hier ein Übergang zu den schonenden Trocknungsverfahren vorhanden ist. Auch kombiniert man dies Evakuierungsverfahren mit Einschaltung von adsorbierenden Stoffen, wie z. B. frisch ausgeglühter gekühlter Holz- oder Kokosnußkohle. Bekannt ist die Depression, die das Quecksilber in gläsernen Capillarröhren erleidet, weil es diese nicht benetzt. Auch hier scheint es gelungen zu sein, durch Entfernung der an der Glaswand adsorbierten Gase mittels starkem Vakuums eine Benetzung und damit einen Aufstieg herbeizuführen¹⁾.

Vom Wasser schlecht benetzbare Stoffe, wie Indigo u. dgl., kann man dadurch benetzbar machen, daß man dem Wasser Seifenwasser, also die Grenzflächenspannung erniedrigende Stoffe zusetzt (s. u.). (*Ursprung* weist auf die Wichtigkeit solcher Benetzungsvorgänge für die Pilzinfektion der Epidermis und deren Benetzbarkeit hin.)

Man kann die adsorbierte Luft, z. B. an Glasflächen, auch dadurch unschädlich machen, daß man sie im benetzenden Stoff sich lösen läßt. Da z. B. Wasser Luft erheblich löst, kocht man dies vor dem Versuch gründlich aus (s. Abschnitt 7, über Steighöhe). Hieran schließt sich die wichtige Beobachtung *Traubes*²⁾ und seiner Mitarbeiter, daß die Benetzung innig mit der Löslichkeit zusammenhängt. Man wird also in analogen Fällen die Benetzbarkeit eventuell mit Vorteil dadurch feststellen können, daß man die Löslichkeit der Capillarwandung bestimmt. Der sich stärker lösende Stoff läßt sich wahrscheinlich auch leichter benetzen. Diese Beziehung ist für die capillare Verlagerung von Flüssigkeiten wichtig, da eine solche auch entgegen der Erdanziehung stattfinden kann und sonst unerklärliche Arbeitsleistungen zuwege bringt, wie z. B. beim *Bechholdschen* Phänomen, der hebenden Kraft bei wachsenden Kristallen³⁾ und den biologischen Erscheinungen, die *Rhumbler* beschreibt.

Der Zusammenhang zwischen der Löslichkeit der Wandung und der Benetzung steht auch im Einklang mit dem Befund von

¹⁾ *Schuhmacher*: Journ. amer. Soc. **45**. 2255 (1923); siehe dagegen *Takeo Shimizu* und *Kwai Umeda*: Chem. Zentralbl. **1927**. II. 791. Pseudoadhäsion von Quecksilber in hochevakuieren Glascapillaren; *Baker*: Chem. Zentralbl. **1923**. I. 1634.

²⁾ *J. Traube*, *Kieke*, *Bartsch*, *Nissizawa*: Chem. Ztg. **1924**. S. 2287; ebenso *Traubes* Haftdrucktheorie (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **42**. 86, 2185 [1909]) bringt diese Zusammenfassung: „Stoffe von größerem Haftdruck im Wasser (Salze usw.) verändern die Löslichkeit von Stoffen mit geringerem Haftdruck (organische Stoffe usw.). Je größer die Haftdruckdifferenz ist, um so größer ist die Löslichkeitsverminderung.“ Siehe auch S. 1489, Anm. 1.

³⁾ *Correns*: Chem.-Ztg. **1927**.

Quincke, nach dem die Randwinkel von Salzlösungen verschiedener Konzentration nur wenig von dem des Lösungsmittels abweichen. (Weiteres siehe im Abschnitt 4 c.)

Die Verunreinigung der Flüssigkeitsoberfläche durch einen eintauchenden Körper hat eine Veränderung der Oberflächenspannung im Gefolge. Jedoch beginnt diese Änderung erst mit einer gewissen Verunreinigungsmenge. Diese sehr mannigfaltigen Erscheinungen lassen sich durch Bewegung der Flüssigkeit, sogenannte Lösungsströme, erkennen, die man dadurch feststellt, daß man die Oberflächen mit reinen capillar-inaktiven Pulvern bestäubt, wie ausgeglühte Kohle, Kalk u. dgl. Das Pulver weicht vom eintauchenden Körper zurück, wenn er verunreinigt ist; wenn er rein ist, bewegt sich die Flüssigkeit mit dem Pulver auf ihn zu.

Die Deutung der Benetzungsvorgänge wird noch dadurch erschwert, daß durch Quellung der Capillarwandung die ebene Fläche zum Capillarsystem wird, wie dies auch beim Glas der Fall ist. Und wenn man mit *Cuczynski*¹⁾ die absolute Benetzung als Anlagerung eines Moleküls an ein anderes ohne Anwendung jeder Deformierungsarbeit ansieht, so hat man in den meisten Fällen eine aus mehreren verschiedenen Vorgängen zusammengesetzte Erscheinung vor sich.

Die Schutzwirkung, die nach *Traube*²⁾ in einer Umhüllung der kolloiden Teilchen durch hydrophobe oder hydrophile Kolloide besteht, hängt eng mit diesem Gebiet zusammen, denn je nach der Art der rein mechanischen Umhüllung wird eine Flockung durch Elektrolyte mehr oder weniger Erfolg aufweisen.

Die Ausflockung der Kolloide an Capillarwandungen unterhalb eines bestimmten Abstandes (kritischer Durchmesser für echte Capillaren und kritischer Wandabstand 0.15 mm) durch Ausgleich der elektrischen Ladungen bildet die Grundlage der Capillaranalyse³⁾. Sie benutzt als Capillarsystem für quantitative Analysen gut strukturiertes Löschpapier und das festere Filtrierpapier für Steighöhen- und Auswitterungsversuche. Die Bestimmung der Steighöhe ist in solchem System einigen Schwierigkeiten ausgesetzt. Einerseits sind nämlich die Längen

¹⁾ *J. Cuczynski*: Chem. Zentralbl. 1926. II. 2883.

²⁾ *J. Traube*: Koll.-Zeitschr. 37. 131 (1925).

³⁾ *H. Schmidt*: *Liesegangs Kolloidchemische Technologie*. 1927; *Goppelsröders* Originalarbeiten. Koll.-Zeitschr. 4., 5., 6. (1909/10); dieses Handbuch. Abt. III A, *Traube* und Abt. IV 1, *Grüß*; *Thomas und Gavarro*: Koll.-Zeitschr. 1920. S. 26, 82, Unzuverlässigkeit der Ausscheidungen an Filtrierpapier durch die Ladung, Einfluß der Konzentration; *Jendrassik und Uzike* (Biochem. Zeitschr. 185. 470 [1927]) Extraktion der capillaraktiven Substanz des Filtrierpapiers; *Liesegang und Watanabe* (Sprechsaal. 56. [1924]) finden an Kaolin Vorgänge, die denen an Filtrierpapier ähnlich sind; *Friedberger und Putter* (Münch. med. Wochenschrift. 1919. Nr. 48; 1920. Nr. 14) Bakterientrennung durch Filtrierpapier.

der Filtrierpapierstreifen im besten Fall auf 80 cm beschränkt, andererseits müssen diese Streifen auf ihre ganze Länge hin völlig gegen Verdunstung geschützt werden. Letzteres wird dadurch erschwert, daß die Steiggeschwindigkeit abnimmt, je mehr sie sich dem wahren Wert für die Höhe nähert. Die Zerlegung der Lösungen geht nun so weit, daß sowohl Säuren, wie Basen, Salze, andere Steighöhen als das Wasser, in dem sie gelöst sind, aufweisen und auch diese ändern sich noch mit der Konzentration. Nicht-elektrolyte, Kolloide und Farbstoffe zeigen ihre besonderen Charakteristiken.

b) Verdrängungsvorgänge.

Befindet sich in einer echten Capillare ein von Gasblasen unterbrochener Flüssigkeitsfaden, so ist diese Unterbrechung eine vollkommene. Bei Lageänderung verschieben sich Gasblasen wie Flüssigkeitsfäden in starrer Anordnung, ohne an Länge einzubüßen (ungerechnet die Menge, die eventuell für Benetzung der unbenetzten Wand verbraucht wird).

In gemischten Capillaren besteht, soweit Meniscusarme ausgebildet sind, überall Kommunikation, so daß Gasblasen entsprechend dem Auftrieb schnell vereinigt bzw. ausgestoßen werden, wobei sich also auch die getrennten Flüssigkeitsfäden vereinigen. Je größer die Oberflächenspannung der Flüssigkeit gegen das eingeschlossene Gas ist, um so unsicherer ist jedoch der Erfolg und um so langsamer ist dieser Vorgang, weil die Oberflächenspannung mit zunehmender Stärke die Gasblasen auch um so energischer zur Kugelform preßt, wodurch die Reibung der Gasblasen an der Capillarwandung wächst¹⁾. Hierbei ist vorausgesetzt, daß der Radius der zur Kugel gepreßten Gasblase größer ist als der kleinste Abstand der für die Berührung in Betracht kommenden Capillarwände, zwischen denen Gas verdrängt werden soll. Der Auftrieb kann also durch eine starke Oberflächenspannung der eindringenden Flüssigkeit gehindert werden. Aber außer durch die vermehrte Reibung der Gasblase kann auch das Abfließen der Flüssigkeit in die Capillare hinein durch die Größe der Oberflächenspannung gehindert sein:

Soll eine sackförmige Capillare mit Flüssigkeit erfüllt werden, so machen sich diese Erscheinungen besonders bemerkbar, da das zu verdrängende Gas nicht in entgegengesetzter Richtung entweichen kann, sondern an dem Flüssigkeitszufluß vorbeidrängen muß. Bei den echten Capillaren äußert sich die oben genannte Starrheit der Anordnung dahin, daß sich zwar das aller-

¹⁾ J. Versluys (Intern. Mitt. f. Bodenk. 7. 124 [1917]) Sand in dem funikulären Zustand kann also Luft durchlassen und Sand in dem capillären Zustand nicht.

äußerste Ende der Capillare (das oben als offene Capillare bezeichnet wurde) mit Flüssigkeit füllt, sonst aber kein Eindringen erfolgt, auch wenn die Öffnung nach oben gerichtet ist. In sackförmige echte Capillaren kann eine Flüssigkeit nur eindringen, wenn die Erdbeschleunigung noch eine besondere Energiezufuhr erhält, z. B. durch Zentrifugieren der unter dem Flüssigkeitsspiegel getauchten Capillare oder durch Verminderung des Luftdruckes, Wärmeeinwirkung u. dgl. Bei elastischen Substanzen, wie Agar, Gelatine, kann man die Luft aus den künstlich geformten (s. Abschnitt 6, über Herstellung der Capillaren), bei Torf u. dgl., aus den natürlichen Capillaren durch Auspressen unterm Flüssigkeitsspiegel entfernen, so daß an deren Stelle die Flüssigkeit tritt.

Bei gemischten Capillaren bilden sich beim Eintauchen des Körpers unter den Flüssigkeitsspiegel je nach Größe der Krümmungsradien (Benetzbarkeit des Materials in ebener Fläche vorausgesetzt) Meniscusarme aus, die an ihren tiefsten Enden zu Tropfen anschwellen können, die sich mehr und mehr vergrößern, indem sie gleichzeitig das Gas aus der Capillare verdrängen und das Lumen quer ausfüllen. Die Tropfen wie die Meniscusarme stehen unter dem Einfluß der Oberflächenspannung, die aber von der Erdanziehung und dem spezifischen Gewicht wie beim Stalagnometer von *Traube* um so eher überwunden wird, je kleiner sie ist¹⁾. Je nach Größe der Oberflächenspannung einerseits und nach der Winkelgröße, also wechselndem Querschnitt andererseits, ergeben sich alle erdenklichen Stadien arretierter Meniscusarm- und Tropfenbildung bzw. Capillarfüllung²⁾. Daher kann man auch eine echte Capillare füllen, wenn man sie vorübergehend in eine gemischte verwandelt. Man erreicht dies durch Einsenken eines Streifens einer benetzbaren Substanz, der möglichst die Wand der echten Capillare berühren soll. In diesem Berührungswinkel läuft dann die Flüssigkeit abwärts, wie in der gemischten Capillaren soeben geschildert, und zwar nur so weit, als der Streifen hineinreicht.

Nun beruhen die Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung durch die Tropfenmethode auf der Ausnutzung der Schwere und einer bestimmten Abtropffläche. Bei dem Füllvorgang sackförmiger Capillaren ist jedesmal auch eine bestimmte, jedoch sehr verschieden geformte Abtropffläche, hier besser „Ablauffläche“ genannt, vorhanden. Man kann daher je nach dem Verlauf des Füllvorganges entweder etwas über diese Ablauffläche und damit über die Querschnittsform der Capillare

¹⁾ *J. Traube*: Dieses Handbuch. Abt. III, Teil A.

²⁾ *K. Schultze*: Abh. 3 und 6.

oder über die Oberflächenspannung der Füllflüssigkeit aussagen, also auch über die Krümmungsradien bzw. die Winkel, die Winkelfolge, die Querschnittsfolge und die Winkeltiefe.

Eine weitere Möglichkeit, daß sich auch eine echte sackförmige Capillare füllen kann, besteht darin, daß die eindringende Flüssigkeit ein Lösungsmittel für das eingeschlossene Gas ist. Ein solcher Füllvorgang wäre also ein indirekter Verdrängungsvorgang. Er spielt aber oft eine erhebliche Rolle. Dies zeigte *Ursprung*¹⁾ bei der Messung des Aufstieges von Flüssigkeiten in luftgefüllten sackförmigen echten Capillaren, die mit der Öffnung nach unten in die Flüssigkeit tauchen. Er fand folgende Aufstiege: Für Wasser zirka 0.5 mm, für Alkohol zirka 1.5 mm, für Äther zirka 7 mm, d. h. Wasser zu Alkohol zu Äther wie 0.5:1.5:7. Die N₂-Löslichkeiten verhalten sich in gleicher Reihenfolge wie 0.02:0.14:0.26. Gute Luftlöslichkeit verbunden mit niedriger Oberflächenspannung und geringer Zähigkeit geben nach diesem Forscher die besten Hinweise für eine schnelle Benetzung bzw. Verdrängung. Er findet, daß diesen Anforderungen am besten Pentan und Hexan und der aus diesen bestehende Petroläther und der Äthyläther genügen.

*Lukas*²⁾ hat für die Verdrängungsvorgänge den Ausdruck $\frac{\sigma \cdot \cos \vartheta}{\eta}$ aufgestellt (s. Abschnitt 8), worin η die Zähigkeit und σ die Oberflächenspannung bedeutet. Je größer der Wert dieses Ausdruckes ist, um so leichter erfolgt das Eindringen, aber nur im Sinne der Versuche nach *Ursprung*.

Bezeichnet man den obersten Querschnitt einer Capillare mit dem Capillarradikal *opr*, so muß das sich nach innen anschließende Radikal *lr* bei gelungener Füllung wenigstens einen Krümmungsradius fortsetzen, weil sonst keine Füllung zustande kommen könnte. Da *fir* ein beliebig geformtes Schlußradikal jeder blindendenden Capillare ist, so lautet die Formel für sackförmige Capillaren in einfachster Form *opr* — *lr* — *fir* (s. Abschn. 3).

Als eines der bekanntesten und brauchbarsten, capillarsystemhaltigen Materialien kann das Filtrierpapier genannt werden. Über seine Beziehungen zu den offenen und gemischten Capillaren hat *H. Schmidt* in seiner „Capillaranalyse“ Hinweise gebracht. Während nun die Papiere, die Dochte usw. durch ihre vornehmlich in eine Richtung gelegten Fasern viele längliche, prismatische Capillaren enthalten, deren Querschnitte spitze Winkel, also lange V-förmige, offene Capillaren aufweisen, zeigen einige poröse Stoffe,

¹⁾ *A. Ursprung*: Beih. z. bot. Zentralbl. **41**. 1. Abt., S. 15 (1924/25).
L. Gurwitsch, Koll.-Zeitschr. **38**. 247 (1926): Kombination von Löslichkeit und Benetzbarkeit.

²⁾ *R. Lukas*: Koll.-Zeitschr. **23**. 15 (1198).

wie Adsorptionskohle, ebenfalls längliche prismatische Capillaren bzw. durchgehende Poren, jedoch infolge ihrer Vorgeschichte mit stumpferen Winkeln, also größeren Krümmungsradien. Bei den Sanden und Pulvern, die wiederum kleinste Krümmungsradien an ihren Berührungspunkten zeigen, sind die hierzu gehörigen offenen V-förmigen Capillaren ohne jede Verbindung miteinander, da sie ringförmig sind. Im porösen Körper sind diese Teilchen, zum Teil ohne capillare Zwischenräume übrigzulassen, aneinandergerückt oder gar verschmolzen, wodurch eine Vergrößerung der Krümmungsradien der V-förmigen Capillaren zustande kommt.

Nach *Zsigmondy* ist die Wasserbindung in den von ihm untersuchten Kieselsäuregelen als capillar zu betrachten. Er beobachtete unterm Mikroskop die für capillare Systeme so charakteristischen Gasverdrängungen und -bewegungen. Diese und die durch sie hervorgerufenen Hysteresiserscheinungen, die sich an der Dampfdruckkurve des eintrocknenden und wieder gewässerten Gels gefunden haben, zeigen, daß dieses verfestigte Wandungen besitzt. Man kann daher bei Beobachtungen von Hysteresiserscheinungen auf verfestigte Capillarwandungen¹⁾ im Körper schließen. Die beistehenden Figuren zeigen, wie sich *Zsigmondy* den Druck und Zug im eintrocknenden Kieselsäuregel vorstellt, wie sich die Menisken zwischen den (nicht kugeligen) Teilchen ausbilden. Weitere Trocknungsstadien würden eine Ausbildung von Meniscusarmen mit sich bringen. (Über die Berechnung der Capillardurchmesser, s. Abschnitt 6 d.)

c) Capillarchemische Schlämmverfahren.

In einer Größenordnung, die charakteristischerweise dicht über der kolloidalen beginnt, bewegen sich die capillarchemischen Schlämmverfahren, deren sich die Technik zum Trennen des brauchbaren Materials (Erz, Kohle usw.) vom unbrauchbaren (Gangart) bedient.

Außerordentlich fein abgestimmte, anfangs meist empirisch gefundenen Änderungen der Benetzung und Verdrängung sind von überraschendstem Effekt begleitet. Entweder ist die Benetzbarkeit des Materials von vornherein sehr verschieden oder man verändert sie künstlich durch Spuren von Ölen und künstliche Schaumerzeugung, um ein Schwimmen der Teilchen zu erzielen. Die Arbeiten von *Hofmann*, *Traube*, *Bartsch*, *Berl* und ihren Mitarbeitern zeigen die Vielgestaltigkeit der Phänomene. *Hofmann*²⁾ besonders fand den großen Einfluß der langdauernden Berührung

¹⁾ *Katz*: Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften III. (1924).

²⁾ Siehe besonders *F. B. Hofmann*: *Pflügers Arch.* **167**. 278 (1917); *Zeitschr. f. physik. Chem.* **83**. 422 (1913).

auf die Benetzbarkeit, wodurch sich neue Beziehungen zu den zeitbeanspruchenden Füllvorgängen nach *Schultze* ergeben.

*Valentiner*¹⁾ faßt einen wesentlichen Teil dieses Gebietes in folgende Fragen: „... Wann wird ein Körper, der vorsichtig auf Wasser gebracht wird, so daß nur eine letzte Fläche von Wasser nicht benetzt wird, schwimmen, wann untersinken, vorausgesetzt, daß das spezifische Gewicht des Körpers größer als 1 ist?“ „Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß der Körper, für den die Bedingung des Schwimmens in irgendeiner Lage erfüllt ist, diese Lage annehmen wird, also wirklich schwimmt, wenn man ihn in willkürlicher Anfangsorientierung ins Wasser gleiten läßt?“ Während *Vageler*²⁾ auf Grund amerikanischer Erfahrungen die Bestimmung des Randwinkels — wie bereits oben gesagt — meint ablehnen zu müssen, stimmen die Untersuchungen von *Bartsch*³⁾ mit denen *Valentiners* überein, der gezeigt hat, daß in der Tat ein Pulver umso besser schwimmt, je größer sein Randwinkel ist. Aber er hat gefunden, daß noch eine Beziehung zwischen dem Benetzungswinkel ϑ und dem Winkel τ besteht. Nicht ϑ allein bestimmt das Schwimmvermögen, sondern $\vartheta - \tau$. Im Winkel τ steckt neben einigen anderen physikalisch bestimmbaren Größen das Volumen des Körpers, sein spezifisches Gewicht, sowie die Länge der Umrandung der Fläche, die von der Flüssigkeit nicht benetzt wird. „ τ ist der Winkel, den die Tangentialebene an die Flüssigkeitsoberfläche in einem Punkt der Trennungslinie von festem Körper und Flüssigkeitsoberfläche mit der Horizontalen bildet, wenn der Körper schwimmt“,

$$\sin \tau = \frac{V(s-1)}{\frac{U}{2}a^2 + O \cdot y},$$

V = Volumen des Körpers, s (> 1) = spezifisches Gewicht, O = der Inhalt, U = die Umrandung der vom Wasser nicht benetzten Fläche des festen Körpers, a^2 = die in Quadratmillimetern gemessene Capillarkonstante des Wassers ($= 15.4 \text{ mm}$) und y = eine komplizierte Funktion von τ , deren numerischer Wert in allen praktischen Fällen so klein ist, daß $O \cdot y$ nur von geringerer Bedeutung als das Glied $\frac{U}{2} \cdot a^2$ ist. $\vartheta - \tau$ ist positiv, wenn der Körper schwimmt.

Bartsch wies nach, daß die Haftwirkung zwischen festen Teilchen und Gasblasen in erster Linie auf capillaren Kräften beruht, und hat die Unhaltbarkeit jener Theorien nachgewiesen,

¹⁾ *Valentiner*: Metall und Erz XI (N. F. II) 455 (1914).

²⁾ *Vageler*: Die Schwimmaufbereitung der Erze. 1921.

³⁾ *Bartsch*: Kolloidchem. Beih. 20. 64 (1925).

die dieses Haften auf entgegengesetzte elektrische Ladungen zurückzuführen suchen.

Die Messung des Schwimmvermögens wird in der Weise vorgenommen, daß man aus dem Material durch Absieben zwischen zwei bestimmten Maschenweiten einheitliche Korngrößen herausnimmt, abgewogene Mengen hiervon aus geringer Entfernung auf eine Wasseroberfläche fallen läßt. Der auf der Oberfläche schwimmenbleibende Anteil wird abfiltriert, getrocknet und gewogen. In Prozenten der aufgegebenen Menge ausgedrückt, gibt dieser Anteil das Maß des Schwimmvermögens an.

Eine auch im Laboratorium anwendbare Methode der Materialaufgabe¹⁾ auf die Flüssigkeit zeigt die beigegebene Fig. 929, eine

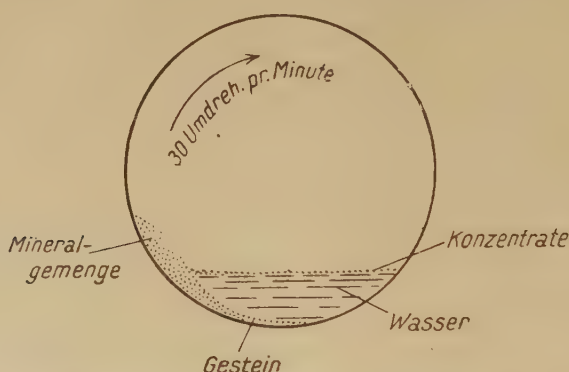


Fig. 929. Vorrichtung zur capillarchemischen Schlämmlung (Flotation), von Moldenhauer. Querschnitt.

Skizze der technischen Behandlung eines dieser Probleme. Die „Trübe“, die sich langsam in dem gerippten horizontal gelagerten Rohr vorwärtsbewegt, hebt die Teilchen durch Drehung, so daß sie immer wieder von neuem auf die Oberfläche gehoben werden. Das „Konzentrat“ gelangt dadurch zum Schwimmen. Diese Anordnungen sind unter anderem deswegen von Wichtigkeit, weil Traube²⁾ und seine Mitarbeiter neuerdings gezeigt haben, daß die verschiedenen Grade der Benetzbarkeit auch zu Trennungen reiner Chemikalien sehr geeignet sind.

Auf Füllungs- und Verdrängungsvorgängen beruht auch Mitscherlichs Toluolbenetzungsmethode³⁾, während nach seiner eigenen Ansicht Toluol und ähnliche Stoffe zu große Moleküle haben, um in das Adsorbens einzudringen.

¹⁾ M. Moldenhauer: Koll.-Zeitschr. **23**. 229 (1913).

²⁾ J. Traube: Chem.-Ztg. **1924**. S. 2287.

³⁾ E. A. Mitscherlich: Dieses Handbuch. Abt. XI, Teil 3, H. 2 (1924).

*Patrick*¹⁾ und seine Mitarbeiter (siehe ferner *Neugebohrn*) fanden nämlich eine dem Wasser ebenbürtige Aufnahme von organischen Flüssigkeiten, wenn nur für genügende Entfernung des Wassers Sorge getragen würde.

Ebenso dürfte *Willstätters* Methode zur Trennung von capillar und chemisch gebundenem Wasser durch Nichtbeachtung capillarer Verhältnisse Einbuße erleiden. *Willstätter*¹⁾ behandelt wasserhaltige Metallhydroxyde mit Aceton, das das Capillarwasser aus diesem quantitativ herauslösen soll. Dies wird aber in der kurzen Versuchsdauer nur für durchgängige (Kanal-) Poren oder offene Capillaren zutreffen können, bei allen anderen, die sackförmig sind, wird eine, aber naturgemäß sehr langsame Diffusion eintreten, die zunächst nicht zu einer Entfernung des Wassers führen kann.

Beeinflusst ist solche Stellungnahme aber stets durch die Ansichten, die über die Dicke der Adsorptionsschicht, also über die Grenze von adsorbierter und capillarer Flüssigkeit bestehen.

Aceton als Lösungsmittel und Verdrängungsmittel hat unter anderen auch *Neugebohrn* angewendet, um wie *Patrick* den Ersatz des adsorbierten Wassers möglichst völlig durchzuführen, was ihm sehr viel weitgehender, als nach den *Mitscherlich'schen* Anschauungen zu erwarten war, wenn auch nicht quantitativ, gelang. Es ist aber keineswegs gesagt, daß das nicht erfaßte Wasser „stärker“ gebunden war als das erfaßte, und umgekehrt. Es kann sich durchaus um Benetzungs- bzw. Füllungshinderungen, ungenügende Länge der Meniscusarme o. dgl., also capillare Erscheinungen handeln, wie ersteres auch bereits am Ruß und Torf gezeigt wurde.

Zur Charakterisierung solcher Stoffe haben *Ehrenberg* und *Schultze*²⁾ anschließend an die Arbeiten von *Spring* diese zunächst durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln von Fettstoffen und Wachsen befreit, soweit solche vorhanden waren. Hiernach wurden die Stoffe durch Aufwirbeln im Luftstrom in langen Glasröhren wieder aus ihren zusammengepreßten Zustand befreit, wobei sie sich gleichzeitig mit Luft erfüllten. Es zeigte sich, daß dieser lufterfüllte Zustand allein die Ursache der schweren Benetzbarkeit der Stoffe gewesen war.

5. Messung des Randwinkels.

Methode nach Quincke.

Die Apparatur von *Quincke*³⁾ haben auch später *Valentiner* und *Schranz*⁴⁾ unter geringer Abänderung mit gutem Erfolg ver-

¹⁾ Vgl. Abschnitt 3 a, l. c.

²⁾ l. c.

³⁾ *Quincke*: *Wiedemanns Ann.* 2. 150 (1877).

⁴⁾ *Valentiner* und *Schranz*: *Metall und Erz.* XI. N. F. II. S. 455 und 462 (1914).

wendet. Im folgenden findet man die Beschreibung und die Zeichnung (Fig. 930) des letzteren: „In der Achse (2) eines vertikal gestellten Teilkreises (1) war ein Spiegel (3) befestigt und mit dem Teilkreis um diese Achse drehbar. In einer genügenden Entfernung und Höhe über dem Teilkreis war eine Einfadenlampe (7) mit horizontalem Faden aufgestellt, deren Licht, an dem Spiegel (3) reflektiert, bei geeigneter Stellung des Spiegels in das Auge (9) des Beschauers fiel. Neben dem Spiegel wurde das Material (5) aufgebaut, derart, daß eine Fläche desselben horizontal lag und

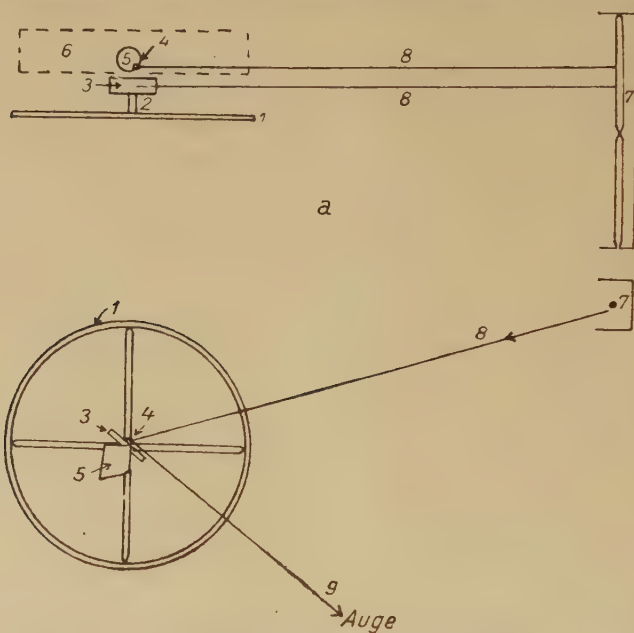


Fig. 930. Apparat zur Bestimmung des Randwinkels von *Quincke-Schranz*. *a* = Horizontal- und *b* = Vertikalprojektion; 1 = vertikal gestellter Teilkreis; 2 = Achse; 3 = Spiegel; 4 = Tropfen der Flüssigkeit; 5 = Material; 6 = ebene Glasplatte; 7 = Einfadenlampe.

in der gleichen Ebene wie der Spiegel in der Horizontal- (oder Null-) Stellung. Die Fläche war stets durch Zerschlagen des Materials frisch hergestellt und konnte leicht in die richtige Lage gebracht werden, dadurch, daß das Material auf ein größeres Stück Klebewachs gesetzt und mittels einer ebenen Glasplatte (6), die über die horizontal zu richtende Fläche gelegt war, so weit in das Klebewachs hineingedrückt wurde, bis die untere Glasplatten-ebene mit der Spiegelebene in der Nullstellung zusammenfiel. Diese Stellung war erreicht, wenn die Glasplatte auf zwei Holzklötzen auflag. Auf die so horizontal gerichtete Mineralfläche wurde ein Tropfen der Flüssigkeit (destilliertes Wasser z. B.), die

aus einer Capillare ausfloß, aus möglichst geringer Fallhöhe gebracht. In der Tropfenoberfläche suchte man dann das Bild der Fadenlampe auf, verfolgte dasselbe bis an die Mineralfläche und stellte darauf den Spiegel so ein, daß das im Spiegel gesehene Bild in die genaue Fortsetzung des im Tropfen gesehenen Bildes fiel. Der Spiegel war dann parallel zur Tangentialebene der Tropfenoberfläche in der Randkurve und seine Neigung gegen die Horizontale ergab den Randwinkel ϑ .¹⁾

Die Tropfenbildung nach *Quincke*. In das Glas, das die Flüssigkeit enthält, deren Randwinkel gemessen werden soll, wird ein kleiner Glascapillarheber gestellt, dessen Enden mit einem reinen Glasmesser abgeschnitten sind. Mit einer Sparflamme bestreicht man das Knie des Hebers, wodurch sich der freihängende Schenkel völlig senkrecht einstellt. Wird nun die Flüssigkeit in das Glas eingefüllt, so steigt sie in dem Heber über und beginnt daraus in reinen Tropfen abzufallen. Bei einem Capillardurchmesser von 0.5 bis 1 mm kann man durch passende Wahl der Länge des freien Rohres die Geschwindigkeit regulieren, daß die Tropfen sich in 30 bis 60 Sekunden folgen. Man läßt die Tropfen auf eine verschiebbare, horizontale, sorgfältig gereinigte Glasplatte fallen.

Der Randwinkel wird um so kleiner gefunden, je größer die Höhe h ist, aus der die Tropfen auf die Platte fallen. Größe und Geschwindigkeit, mit der die Tropfen sich folgen, haben wenig Einfluß (für einige Minuten!). Wesentlich ist, ob das Glas, auf das die Flüssigkeit tropft, frisch gereinigt ist oder ob es einige Zeit an der Luft gelegen hat (bis 20° größer).

Methode nach A. Pockels.

*Pockels*¹⁾ reinigt zum Zweck der Randwinkelbestimmung die Oberfläche des metallischen oder mineralogischen Körpers auf das sorgfältigste, und zwar vornehmlich durch Glühen, um die fettigen oder harzigen Substanzen zu entfernen. Diese Oberflächen werden in eine reine, frisch gebildete Wasseroberfläche getaucht, um den „Lösungsstrom“ zu prüfen. Die mit *Lykodium*, Kohlenpulver oder Kalk bestäubte Wasseroberfläche weicht von dem Körper zurück, wenn sich noch oberflächenaktive Stoffe auf ihm befinden.

Die betreffende Platte wird nun auf eine horizontale Leiste gelegt, die um die Achse eines in Grade geteilten Quadranten drehbar ist. Als Lichtquelle dient eine Kerzenflamme mit horizontalem Spalt. Der mit Hilfe eines ausgeglühten Drahtes aufgetragene Tropfen wurde solange in horizontaler Lage gelassen, als es sich noch auszudehnen schien, was häufig nach einer halben

¹⁾ *A. Pockels*: Ann. d. Phys. (4.) **8**. 854 (1902); Phys. Zeitschr. **15**. 39 (1914).

Minute beendet ist. Auge und Lichtquelle werden nun zunächst mit Hilfe einer Visiervorrichtung so eingestellt, daß das Bild des letzteren im Tropfen gerade am hintersten Rand erscheint. Dann hebt man die Leiste so weit, daß das Spiegelbild in der Platte mit demselben Tropfenrand zusammenfällt.

Hierbei wird der Randwinkel gemessen, bei dem die betreffende Flüssigkeit stehenbleibt, wenn sie auf der Platte vordringt. Außerdem kann noch der Randwinkel gemessen werden, bis zu dem der Tropfen sich zurückzieht, wenn er mit Hilfe eines Drahtes gewaltsam zu einer Schicht ausgebreitet wird. Beide Winkel stimmen nahe überein.

Zum Reinigen von Metalloberflächen kann man Feilen verwenden, jedoch müssen sie schon einige Zeit auf dem gleichen

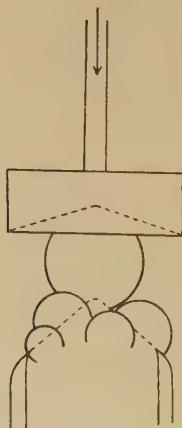


Fig. 931.

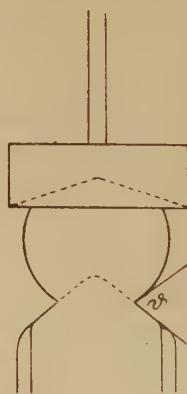


Fig. 932.

Fig. 931 und 932. Vorrichtung zur Messung des Randwinkels von H. G. Möller.

Metall gebraucht worden sein. *Pockels* verzichtete auf Polierung der Flächen wegen der damit verbundenen Verunreinigung. Es wäre auch an eine Reinigung zu denken, wie sie *v. Dallwitz-Wegener* (siehe weiter unten) anwendet.

Die Bestimmung des Randwinkels, den zwei Flüssigkeiten miteinander an einem festen Körper bilden, scheint jedoch nach *Pockels*¹⁾ von zweifelhaftem Wert.

Methode nach Möller.

Die von H. G. Möller²⁾ benutzte Methodik zur Messung der Randwinkel von Gasblasen bei elektrolytischer Abscheidung (in $n/_{10}$ -Schwefelsäure) erzeugt eine einzelne Gasblase auf der

¹⁾ *Winkelmanns Handb. d. Physik.* 1. 1185 (1908); siehe auch *Tangl: Anm. d. Physik.* 34. (1901).

²⁾ H. G. Möller: *Ann. d. Phys.* (4.) 725 (1908).

Elektrode. Bei Quecksilber als Elektrode gelingt es leicht, eine einzelne große Blase zu erzielen, wobei man die Kuppe der aus einem Röhrchen hervorsehenden Quecksilbersäule benutzt. Bei anderen Metallen entwickeln sich sofort mehrere Blasen, so daß sie sich gegenseitig verdecken. Es gelingt auch hier, eine einzelne Blase zu erzielen, indem man vermittels eines darüber befindlichen ausgehöhlten Daches auf die Blasenansammlung drückt (Fig. 931, 932). Die größte Blase wird dadurch herabgedrückt und verschluckt

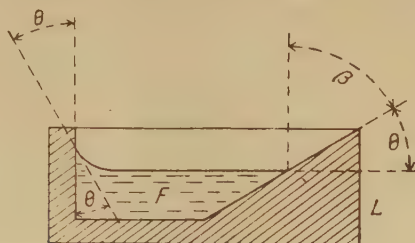


Fig. 933.

dabei sämtliche Nachbarblasen. Größter Wert ist dabei auf die völlige Reinheit der Elektrode zu legen, die am besten längere Zeit mit Wiener Kalk nachpoliert wird um jede Verunreinigung zu entfernen.

Zur Messung des Randwinkels wird die Wasserstoffblase mit einem Mikroskop anvisiert, das einen Faden besitzt und um

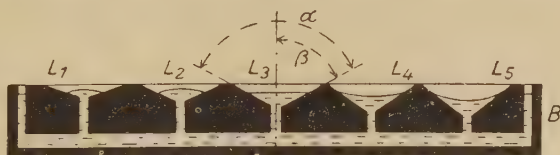


Fig. 934.

seine Achse drehbar ist. Der Faden wird dann einmal parallel dem Elektrodenrand, das andere Mal tangential dem Blasenrand eingestellt. Zur Ausführung ist ein Thermostat nötig.

Methoden nach v. Dallwitz-Wegener.

Zur Bestimmung des Randwinkels (von Schmierölen) hat v. Dallwitz-Wegener¹⁾ „Randwinkellehren“ anfertigen lassen, damit man ohne Messungen der anderen Faktoren der Formel

$$\cos \Theta = \frac{h \cdot d \cdot \delta}{2 T}$$

¹⁾ R. v. Dallwitz-Wegener: Koll.-Zeitschr. 38. 198 (1926); Neue Wege zur Untersuchung von Schmiermitteln. München 1919, Oldenburg; Apparate zu beziehen von R. Jung A.-G., Heidelberg, Fabrik für Präzisionsapparate.

direkte Ablesungen vornehmen kann: „Wird in ein Gefäß L (Fig. 933) eine Flüssigkeit eingebracht, so wird sie an der linken senkrechten Wand ihren Randwinkel ausbilden, wenn die Wand rein, aber nicht benetzt ist. Auch gegen die schräge rechte Wand bildet die Flüssigkeit ihren Randwinkel aus. Hat aber diese Wand selbst die Neigung von β° gegen die Senkrechte und ist β so gewählt, daß $\beta + \Theta = 90^\circ$ ist, so wird die Flüssigkeit vollkommen eben

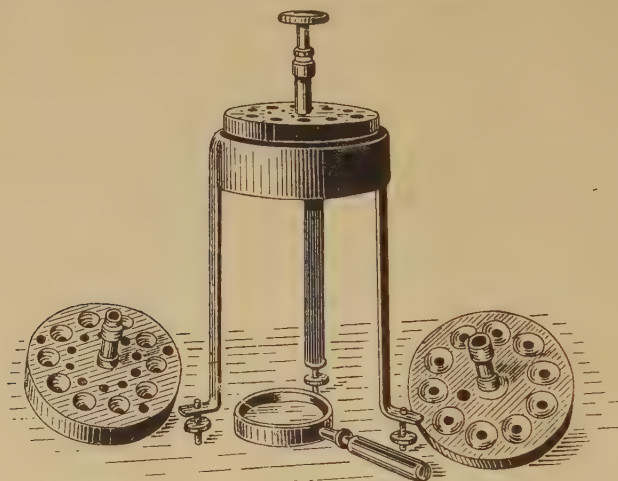


Fig. 935.

bis an die schräge Wand anstehen. Ist $\beta + \Theta < 90^\circ$, so wird die Flüssigkeit eine Randerhebung, ist $\beta + \Theta > 90^\circ$, so wird sie eine Randsenkung an der schrägen Wand zeigen. Die Reinigung des Gefäßes erfolgt mit Benzin oder Benzol (für Öl) und Bürsten in warmem Wasser mit Seife oder Wiener Kalk.

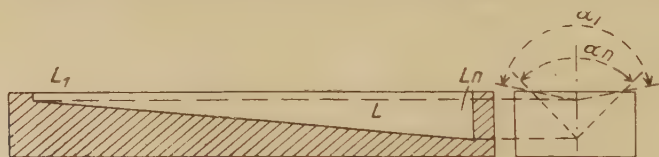


Fig. 936.

Das Anstehen der Flüssigkeit gegen die Wand wird am besten in einer Anordnung einer größeren Anzahl Gefäße mit einer Reihenfolge wachsender Winkel beobachtet. Die Fig 934 und 935 zeigen nun die zusammengesetzte Randwinkellehre, deren Genauigkeit natürlich von der Feinheit der Abstufung der Öffnungswinkel abhängt. Die Lehrenkörper wurden bisher aus Gußeisen angefertigt. Jeder enthält zehn Lehrenlöcher, und zwar von 8 bis 18° , von 20 bis 38° und von 30 bis 58° .

Eine vereinfachte Randwinkellehre zeigt Fig. 936, in der die Gefäßwand bei L_1 den niedrigsten, bei L_n den größten Neigungswinkel besitzt.

Weiter konstruierte *v. Dallwitz-Wegener* eine Lehre (Fig. 937 und 938), in der die Platte drehbar in die Flüssigkeit taucht und der

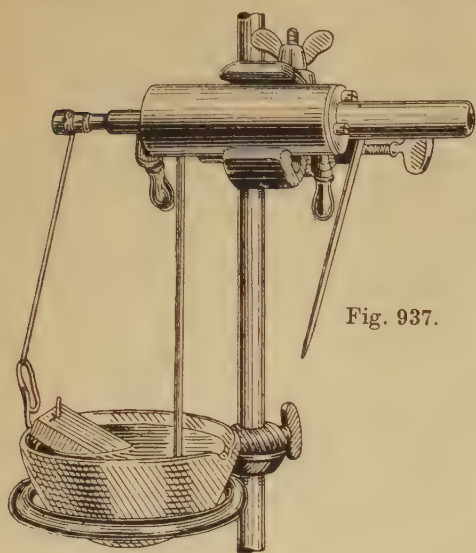


Fig. 937.

Fig. 939. Apparat zur Bestimmung des „Benetzungsdruckes“ bzw. des Randwinkels von *v. Dallwitz-Wegener*. D = Saugspalte; S = Saugplättchen; M = Prüfblock.

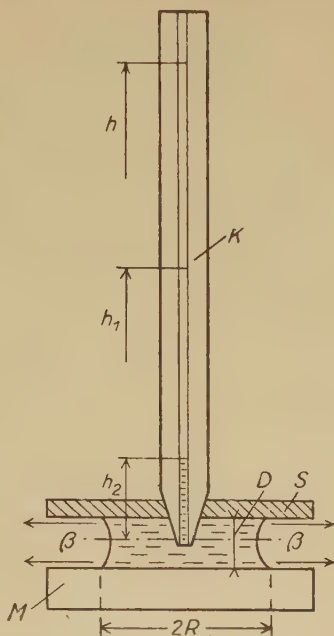


Fig. 939.

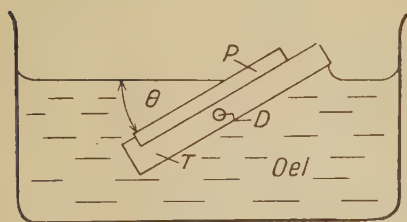


Fig. 938.

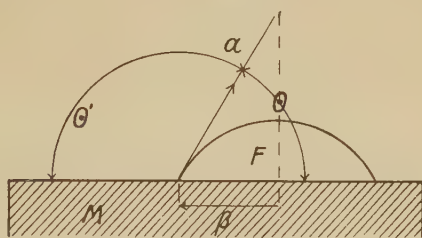


Fig. 940.

Wert des Winkels mit Hilfe einer Meßvorrichtung mit Mikrometerschraube abgelesen wird. Bei diesem Apparat ist die Möglichkeit gegeben, das Plattenmaterial leicht auszuwechseln, er besitzt daher eine weite Anwendungsfähigkeit.

Untersuchungen mit den Apparaten *v. Dallwitz-Wegener* mit anderen Flüssigkeiten als mit Ölen sind noch nicht bekannt geworden.

v. Dallwitz-Wegener¹⁾ konstruierte neuerdings einen Apparat (Fig. 939), mit dessen Hilfe er den „Benetzungsdruck“, d. h. den Randwinkel, berechnet. Dieser Apparat ist zwar für das Öllaboratorium berechnet, er ist aber durchaus wandlungsfähig, so daß er zu weitgehenden Aufschlüssen führen kann. Im wesentlichen besteht er aus einer Glascapillare, in der die betreffende Flüssigkeit zu ihrer normalen Höhe aufsteigen soll, ferner aus einem flächigen Capillarsystem aus anderem Wandmaterial, das so mit der Glascapillare verbunden wird, daß es ebenfalls capillar auf die im Glasröhrchen aufgestiegene Flüssigkeit einwirkt, d. h. sich entsprechend vollsaugt. Hierdurch wird die Höhe des capillaren Aufstieges im Glasröhrchen gemindert. (Die Form des flächigen Systems ist hierbei nur aus praktischen Gründen gewählt, es könnte theoretisch auch anders aussehen. Es muß nur eine Verbindung zum Glasrohr ermöglichen und einen meßbaren Abstand bzw. Durchmesser haben.)

Wenn α die Oberflächenspannung und β der Benetzungsdruck ist (s. Fig. 940), so ist

$$\cos \Theta = \frac{\beta}{\alpha}.$$

Sind h_1 und h_2 die beiden im Glasröhrchen festgestellten Höhen, D die Spaltweite des flächigen Systems, γ die Dichte der Flüssigkeit und R der Radius des Röhrchens, so ergibt sich

$$\begin{aligned} [(h_1 - h_2) R^3 \cdot 981] : R_6 \pi &= \gamma (h_1 - h_2) \cdot 981 \text{ Dyn/cm}^2 = \\ &= 2 \beta : D \text{ Dynen/cm}^2. \end{aligned}$$

Die gesuchte Benetzungsspannung:

$$\beta = \gamma \cdot 490.5 \cdot D (h_1 - h_2) \text{ Dyn/cm},$$

woraus

$$\cos \Theta = \frac{\beta}{\alpha} = \frac{\gamma \cdot 490.5 \cdot D (h_1 - h_2)}{\alpha}$$

folgt. (Dieser Apparat veranschaulicht die hier mehrfach betonte saugende Wirkung des flächigen Capillarsystems, das durch Aufsetzen eines capillarsystemhaltigen Körpers auf eine Unterlage neu entsteht.)

Methode nach Ursprung.

Ursprung²⁾ bestimmt in seinen Untersuchungen „Über das Eindringen von Wasser in Intercellularen“ den Randwinkel aus der Formel:

$$h = \frac{2 \alpha}{r} \cos \vartheta = \frac{a^2}{r} \cdot \cos \vartheta,$$

¹⁾ R. v. Dallwitz-Wegener: Koll.-Zeitschr. 38. 193 (1926).

²⁾ A. Ursprung: Beih. z. bot. Zentralbl. 41. 1. Abt., S. 15 (1924/25).

wenn

$$\frac{2\alpha}{\delta} = a^2;$$

hierin ist α = Oberflächenspannung des Wassers, r = Radius der Capillaren in Millimetern, δ = spezifisches Gewicht des Wassers, a^2 = spezifische Kohäsion = Steighöhe in einer völlig benetzten Capillare von 1 mm Radius. Da α und δ bekannt sind und h und r gemessen werden können, kann man θ ermitteln.

Er fand auf diese Weise in den Luftgängen von *Nymphaea alba* folgende Randwinkel: 97°, 68°, 106°, 97°, 72°, 63°, 98°. Es fand also häufig nicht nur eine Capillarelevation, sondern auch eine Depression statt ($\theta > 90^\circ$). Diese großen Randwinkel verdanken ihre Entstehung der schlechten Benetzbarkeit, die aufgehoben wurde, wenn die Luftgänge vor der Messung unter Wasser getaucht wurden. (Siehe unter Benetzung und Verdrängung.) Es ergaben sich dann Randwinkel von 8°.

Bestimmung der „Netzfähigkeit“.

Verfahren, die die capillaren Endzustände des Aufstieges wie des Auslaufes benutzen, verbergen sich unter dem Namen von Verfahren zur Bestimmung der „Netzfähigkeit“ von Textilfasern. Die Fasern werden getaucht und das Flüssigkeitsgewicht ermittelt, das aufgenommen wird bzw. in einer bestimmten Zeit aufgenommen wird, oder der Flüssigkeitsüberschuß wird abgeschleudert und der Rest gewogen, oder es wird die verdrängte Luft gemessen oder die Zeit, innerhalb welcher eine aufgetropfte Flüssigkeitsmenge völlig aufgesogen wird. *Seyferth*¹⁾, der diese Verfahren kritisch betrachtet, hält die Anwendung des Stalagmometers nur aus praktischen Gründen nicht für brauchbar. Diese für die Textilindustrie wichtigen Verfahren geben auch für andere Gebiete brauchbare Hinweise, wenn sie auch die Benetzbarkeit nur sehr unvollkommen messen. Es wird sogar häufig eine gut benetzende Flüssigkeit eine geringere capillare Kapazität als eine weniger gut benetzende aufweisen, so daß sie gewichtsmäßig ungünstig abschneidet. Denn eine gut benetzende Flüssigkeit hat gewöhnlich eine geringere Oberflächenspannung, somit eine geringere Steighöhe, es wird eine kleinere, also leichtere Flüssigkeitsmenge festgehalten, andererseits werden die Füllvorgänge erleichtert.

6. Herstellung der Capillarsorten.

a) Einfache Systeme.

Echte Capillaren aus Glas lassen sich verhältnismäßig leicht herstellen. Man erweicht hierzu ein Glasrohr von einigen Millimetern Durchmesser des Lumens über dem Brenner

¹⁾ *H. Seyferth: Zeitschr. f. d. ges. Textil-Ind. 30. 237 (1927).*

unter gleichmäßigem Drehen, nimmt das Glasrohr aus der Flamme und reckt es sofort energisch. Je schmaler die Flamme, um so engere Capillaren erhält man. Bei breiter Flamme (Schwalbenschwanzbrenner) wird ein so breites Stück des Glasrohres weich, daß die weiteste Spanne der Arme oft nicht ausreicht, um dessen Dehnbarkeit zu erschöpfen. (Siehe auch unter „gemischte Capillaren“.)

Die auf diese Weise erhaltenen Capillaren sind dünnwandig. Dickwandige Capillaren kauft man dagegen in vorzüglichen Qualitäten in zahlreichen verschiedenen Sorten und Durchmessern vom Händler.

Gemischte Capillaren aus Glas erhält man, wenn man das (wie oben) erweichte Glasrohr vor dem Ausziehen mit einer Flachzange vorsichtig zusammendrückt und dann unter eventuell neuem Erhitzen mehr oder weniger stark auszieht. Zweckmäßig steckt man auf die Zangenflächen noch besonders gefertigte breite Blechschuhe, die ein Zusammendrücken des Glasrohres auf eine größere Strecke ermöglichen. Schwieriger und nur mit besonderen Heizvorrichtungen durchführbar ist das Verfahren mancher Glasfabriken, das erweichte Glasrohr zwischen zwei eng gestellten erhitzte Walzen hindurchzuführen.

Man kann auch durch Herauslösen der Metalleinlagen aus Drahtglas verschiedenste Capillaren herstellen. Das käufliche Drahtglas zeigt eine gitterförmige Anordnung von rundem Eisendraht, gibt vorzügliche echte Capillaren bzw. Capillarsysteme. Doch ist diese Anordnung selten erwünscht. Man kann sich in einem Muffelofen Drahtglas selbst erschmelzen, indem man Drähte oder andere Metallstücke bestimmter Form entweder in ein weites Glasrohr einführt oder schwieriger zwischen Glasplatten legt, die man auf einer Unterlage von Ruß im Muffelofen vorsichtig erhitzt. Man kann das Glasrohr auch in vorher zugerichteten Stücken, z. B. in Form von T-Stücken verwenden, wenn man bestimmte Capillarsysteme herstellen will.

Für sehr englumige Capillaren kann man eventuell die eingeschmolzenen Drähte nach *Taylor*¹⁾ oder *Obreimow* und *Schubeikow*²⁾ verwenden.

Das Ausätzen der Metallstücke erfordert oft erhebliche Zeit, besonders dann, wenn man gasbildende Lösungsmittel verwendet. In solchen Fällen muß man durch entsprechende Lage das Entweichen des Gases zu begünstigen suchen. Außerdem muß man durch Schütteln o. dgl. versuchen, den Flüssigkeitsaustausch an der Auflösungsstelle zu erhöhen, da sonst Niederschlags- oder Kristallbildungen dem Lösungsmittel den Zugang versperren.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1924. Dezemberheft.

²⁾ Zeitschr. f. Physik. 25. 31 (1924).

Dickwandige gemischte Capillaren kann man ebenfalls in vorzüglicher Ausführung vom Händler¹⁾ beziehen, allerdings bestehen hier noch keine Normen. Es sind elliptische Querschnitte mit entweder ebenso geformten äußeren Wandungen oder mit runder²⁾ Außenwand. (Es handelt sich hierbei in der Regel um Thermometercapillaren.) Der Querschnitt wird auf Wunsch sehr stark abgeflacht (zusammengedrückt) geliefert (s. Fig. 941).

Das Glasrohr ist am besten vor dem Ausziehen energisch zu reinigen. Hierzu stellt man es zweckmäßig einige Tage in ein Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure und spült es vor dem Gebrauch sorgfältig mit destilliertem Wasser, am besten unter Durchsaugen mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe, aus. Auch die Aufbewahrung geschieht am besten unter destilliertem Wasser.

Offene Capillaren. Es gibt zahlreiche Möglichkeiten, künstliche offene Capillaren herzustellen. Weiches Material, wie Blei und Wachs, kann man durch Eindrücken von Formen, z. B. von



Fig. 941. Verschiedene Wand- und Querschnittsformen käuflicher Capillaren.

Drähten und Blechstreifen, oder durch Schneiden bearbeiten. Für Glas und Metall eignen sich die bekannten Ätzmethode unter Zuhilfenahme von widerstandsfähigen Deckschichten.

Eine ganz brauchbare Methode besteht im Aufätzen von dünnwandigen Glascapillaren mit geschlossenem Querschnitt. Man füllt solche Capillaren mit Paraffinöl und legt sie in geschmolzenes Paraffin, das man erstarren läßt. Dann schabt man so viel von dem Paraffin ab, daß die Capillarwand wieder zum gewünschten Grade hervorsieht. Darauf ätzt man mit Flußsäure. Je sorgfältiger man das Einschmelzen und das Abschaben vornimmt, um so glatter werden die Ränder der Capillare, die man durch erneutes Schmelzen des Paraffins freibekommt. Die erste Reinigung der Capillaren geschieht am besten in einem Extraktionsapparat. Man erhält glatte und gleichmäßige Randpartien, wenn man die Capillare über der Flamme noch einmal auszieht. Zweckmäßig verwendet man selbsthergestellte, dünnwandige gemischte Capillaren, z. B. von elliptischem oder zweisehnidigem Querschnitt, die man hochkant in das Paraffin einbettet. Man ätzt auf diese Weise eine schmale Kante der Capillare auf und erhält eine offene Capillare von größerer Tiefe, als wenn man von einer echten Capillare ausgeht.

¹⁾ Firma *Karl Stelling* in Hamburg.

²⁾ Hersteller: *Schott & Gen.*; Jena.

Dickwandige gemischte Capillaren, wie man sie als Fabrikprodukte beziehen kann, kann man der Länge nach auffeilen oder aufschmirmgeln und so zu offenen Capillaren umgestalten.

Agargel eignet sich ganz vorzüglich für jede Art offener Capillaren. Hat man sich auf irgendeine Art (s. u.) einen glattwandigen Agarblock hergestellt, so kann man mit langen Messern (Hirnmesser) lange Kerbschnitte ausführen, die ein keilförmiges Stück aus der Wand herausholen. Aber da es nicht möglich ist, die Schnitte so zu führen, daß nicht einer der Kerbschnitte über den anderen hinaus in den Agar eindringt, so erhält man sogleich kompliziertere Systeme. Man bedient sich daher praktischerweise kleiner, zu Winkeln gebogener Messerchen, die man sich leicht aus dünnem Kupferblech herstellen kann. Man nimmt hierzu einen etwa 5 mm breiten Streifen des Bleches, schärft die eine Längskante, darnach biegt man ihn zu dem gewünschten Winkel um, jedoch in der Weise, daß dessen Scheitelpunkt nur an der geschärften Kante in voller Deutlichkeit erreicht wird, während — um ein Durchknicken des Blechstreifens zu verhindern — die stumpfe Kante bogenförmig bleibt. Man setzt nun dieses Messerchen auf die Oberkante des Agarblockes auf und schneidet unter möglichst gleichmäßigem Druck einen Agarkeil heraus. Man kann die zum Halten dienenden Schenkel so gegeneinander vorbeugen, daß der Haltedruck der Finger nicht auch die gewinkelte Schneide des Messers mehr zusammendrückt als beabsichtigt. Ferner kann man noch eine Führung anbringen, damit das Messer nicht verschieden tief in den Agarblock eindringt. Die Form des Messers läßt sich nun sehr variieren. Man kann mehrere Winkel verschiedenster Größe aneinanderreihen und sogar so anordnen, daß eine gemischte Capillare entsteht, deren Querschnittslinie nur an einer schmalen Stelle, nämlich dem Austrittspunkt der Messerschenkel, geöffnet ist.

Das Gelatinegel läßt sich dagegen schlecht bearbeiten, da es am Messer klebt. Doch gelingt es einfache Formen herzustellen. Die Schneide des gewinkelten Messerchens darf nur langsam in den Block eindringen, wobei man zweckdienlich den Block vom Messer etwas fortbiegt. Auch durch Einsenken einer erhitzten langen Messerschneide, unter dessen Wärmeausstrahlung die Gelatine schmilzt, kann man brauchbare Capillaren erzielen. Es ist jedoch nötig, die geschmolzenen Anteile möglichst schnell mit Hilfe von Filtrierpapier abzusaugen. Da sich durch das Schmelzen die Benetzbarkeit etwas zu ändern scheint, ist eventuell kurze Abspritzung mit Wasser anzuraten.

Will man große Metalloberflächen mit einem möglichst dichten Netz offener Capillaren überziehen, so kann man diese durch entsprechende Behandlung mit Schmirmgelpapier

bestimmter Feinkörnigkeit „rauen“. Infolge der Unregelmäßigkeit der Kornoberfläche erhält man hierdurch in der Regel offene gemischte Capillaren, also Bündel offener Capillaren. Der Querschnitt zeigt eine unregelmäßige Zickzacklinie. *Zentnerszwer* und *Sachs*¹⁾ hatten mit dieser Methode in bezug auf katalytische und Lösungsvorgänge Erfolge zu verzeichnen.

Diesen etwas rohen Verfahren stehen die spezifisch graphischen Methoden gegenüber. Sie ermöglichen für ätzbare Körperoberflächen eine ganz wünschgemäße Anlegung von Capillarsystemen, die durch Überlagerung und verschieden tiefe Ätzung weitgehend variiert werden können. Besonders hervorragende Wirkung kann erzielt werden, wenn man diese offenen Systeme durch Auflegen von passenden ungeätzten oder ebenfalls geätzten Flächen zudeckt, also geschlossene gemischte Capillaren herstellt. Diese zudeckende Wandung kann aus dem gleichen oder anderen Material bestehen, also gleiche oder andere Benetzbarkeit zeigen. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Capillarwand des geätzten Systems auf die Fläche der zudeckenden Wand in einem bestimmten Winkel (sehr häufig nahe an 90°) stößt. Da in diesem — wie in jedem echten Winkel der Krümmungsradius äußerst klein ist, so ist hiermit ein sehr hoher Capillaranstieg verbunden.

Die graphischen Methoden²⁾ beruhen im allgemeinen darauf, daß die Körperoberfläche mit einer ätzbeständigen Masse überzogen wird, die mit Hilfe einer Nadel planmäßig durchstoßen wird, so daß die Körperoberfläche freiliegt, worauf das Ätzbad in Tätigkeit tritt. Ferner kann man durch Aufkopieren von bestimmten Zeichnungen oder bestimmter Raster, z. B. auf mit Chromgelatine überzogene Oberflächen, deren Wasserlöslichkeit ändern, so daß auf diese Weise nur bestimmte Stellen geätzt werden. Brauchbare Resultate ergibt auch die Anwendung der Tangierfelle, die aus auf Rahmen aufgespannten Gelatine- oder Hausenblasenfolien bestehen, in die feine Muster, gerade oder gekrümmte Linien, Punkte oder Lochmuster verschiedener Feinheitsgrade eingepreßt sind. Diese Tangierfelle, die in verschiedenen Größen zu beziehen sind, werden mit einem ätzbeständigen Farbstoff mit Hilfe einer feinen Handwalze eingefärbt, darauf mit der Musterseite auf die betreffende Oberfläche gelegt. Eine andere Walze drückt dann das Muster auf. Aufstäuben von feinem Asphaltpulver, Abblasen des Überschusses und leichtes Anschmelzen erhöht die Ätzbeständigkeit. Zahllos sind Abänderungen und Kombinationen, so daß auf die Originalliteratur verwiesen werden muß.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **87**. 692 (1914); siehe auch *Schultze*: Abh. 1.

²⁾ Siehe z. B. *W. Ziegler*: Die manuellen graphischen Techniken. 2 Bde. Halle a. d. S. 1919, *V. Knapp*.

Für die Ätzmethode n ist beachtenswert, daß sich durch sie stets Querschnitte ergeben, die Teile von — der Kreislinie sehr nahestehenden — Kurven ergeben. Die Wandungen dieser neuen offenen Capillaren sind weitgehend als glatt zu bezeichnen, wenn ein einheitliches Metall feinkristalliner Struktur verwendet wird. In Kupfer- und Messingblech erhält man geätzte Capillaren, in deren glatten Wandungen sich unter dem Mikroskop gegenüberliegende Fensterkreuze durch Spiegelung erkennen lassen. Ebenso gelingt es bekanntlich, Glasoberflächen durch hochkonzentrierte Flußsäurelösungen auf Hochglanz zu polieren.

Echte und gemischte Capillaren (geschlossenen Querschnittes) lassen sich besonders in Agargel gut herstellen. Man hängt zu diesem Zwecke Formenstücke, die der gewünschten Capillare entsprechen, in ein Becherglas oder in ein weites Rohr, das unten mit einem Stopfen verschlossen ist, und gießt den geschmolzenen, durch Watte filtrierten Agar hinzu. Die Formenstücke müssen eventuell so befestigt sein, daß sie nicht aufschwimmen können. Es können jedoch nur solche Formen Verwendung finden, die man nachträglich wieder entfernen kann, ohne das Gußstück zu zerstören. Also vornehmlich zylindrische oder prismatische Formen, wie runde Bleidrähte, die durch Abschaben auch leicht andere Formen erhalten können, ferner Gummibändchen, die man praktischerweise auf Bleidrahtrahmen spannt, ferner Folien aller Art, auch Gummistoff oder Materialien, die sich nachträglich herauslösen lassen, ohne daß Diffusion in das Agargel eintritt, also in organischen Lösungsmitteln lösliche Stoffe. Wenn das Gel erstarrt ist, öffnet man beim Glasrohr vorsichtig unten den Stopfen, mit dem sich das Gel gewöhnlich mit herausziehen läßt. Befand es sich in einem Becherglase, so kann man es entweder durch schnelles Erwärmen, wodurch nur die äußere Schicht schmilzt, zum Herausgleiten bringen oder man drückt, leichter und sparsamer, das engste Röhrchen eines Korkbohrers in die Geloberfläche bis auf den Grund des Becherglases. Unter Ansaugen zieht man mit dem Korkbohrer auch das ausgebohrte Agarsäulchen heraus, das man aus dem Korkbohrer entfernt, den man erneut in das gebohrte Loch einführt. Bläst man nun unter Umstülpen des Glases kräftig in ihn hinein, so gleitet der ganze Block aus dem Glase heraus. Die Formenkerne werden nun aus dem Gel herausgezogen, wobei man — um Zerstörungen zu vermeiden — darauf zu achten hat, daß Luft in das Innere der Capillare Zutritt hat, wozu man z. B. die Bodenfläche des Agarblocks in entsprechender Höhe abschneidet. Auch an den Eintauchstellen der Formenstücke müssen rings um die Agarschicht Einschnitte gemacht werden, da diese an der Form klebt.

b) Kombinierte Systeme.

Gleichmäßige Capillaren lassen sich auch auf die Weise gewinnen, daß man Körper gleicher Form, und zwar möglichst einfacher geometrischer Form aneinanderlagert. Vielfach dienen Kugeln¹⁾ diesem Zweck, wie Glaskugeln, Bleikugeln und Sand, ferner Textilfasern in Form von Dochten, auch Bündel feiner Glasfäden. Bei Benutzung solcher Aggregate bestehen die gemischten Capillaren aus „V-förmigen“ offenen Capillaren, wie sie fast stets infolge Aneinanderlagerung von runden Körpern entstehen. Während die langgestreckten Elemente der Fäden zu langen Meniscusarmen führen, geben die kugeligen Elemente so gut wie keine Meniscusarme. Eine Beziehung zwischen den Flüssigkeiten in den Berührungspunkten fehlt, solange es sich um Kugeln mit glatten Wandungen handelt, die dieser Bezeichnung einigermaßen entsprechen. Dies ist nicht so oft der Fall, als man im allgemeinen annimmt. Ferner ist bei Untersuchungen mit solchem Material auch auf das Material der Wand zu achten, die die Kugeln oder die Fäden zusammenhält. Denn an der Berührungsstelle mit ihr bilden sich, weil sie flächig ist, leicht Meniscusarme von größerer Reichweite, als z. B. bei dem Kugelmateriel im Innern entstehen können. Hierdurch kann das Resultat erheblich geändert werden. Man tut gut, im Parallelversuch das Wandmaterial durch Paraffin o. dgl. schwer benetzbar zu machen. Hierher gehören auch die bereits oben beschriebenen Systeme, die durch Aufeinanderdecken offener Capillaren entstehen. Mit großer Energie werden ihre flachen Wände durch die Oberflächenspannung der capillaren Flüssigkeit aneinandergepreßt. Die capillare Wirkung wird sehr verschieden sein, je nachdem aus welchem, gleichem oder verschiedenem Material die Wände bestehen, weil die Benetzbarkeit differiert.

c) Ausmessung der Capillarquerschnitte.

Glascapillaren, deren Querschnitte sich möglichst wenig vom Kreise entfernen, werden am ehesten unter den dickwandigen gefunden, d. h. solchen von 1 bis 3 mm Wandstärke. Für die Beobachtung der Kontaktlinie und nicht der Kuppe erhält jedes Rohr einen feinen Teilstrich, der bei der Beobachtung zur Einstellung der Kontaktlinie dient. Mittels einer Drehbank, die gestattet die Röhren völlig genau konzentrisch einzuspannen, wird nach *Volkman*n unter Befeuchtung mit Terpentinöl an der durch den Teilstrich markierten Stelle eine Rinne eingedreht.

¹⁾ *Burmester*: Zeitschr. f. angew. Meth. u. Mech. 1924. S. 33. Geometrische Ableitung (mit Zeichnungen) von in bestimmten Räumen gelagerten Kugeln und Betrachtung der „Capillarwulste“, die Wasser an den entsprechenden Berührungspunkten bildet.

Zur Abmessung verwendete *Volkmann*¹⁾ ein Mikroskop für kristallographische Untersuchungen. Schützt man die Bruchstellen der Röhren gut vor Verunreinigungen, so ist die Kontaktlinie bei hundertfacher linearer Vergrößerung vorzüglich als zarte Linie zu erkennen. Zur Befestigung der Röhren am Mikroskop benutzte er eine zirka 1 cm dicke Messingscheibe von 2·5 cm Durchmesser, in die man seitwärts senkrecht zu den Basisflächen eine scharfe Nut einfeilt. In diese werden die Röhren mit Hilfe einer Feder festgeklemt. Mit Hilfe von Mikrometerschraube, Grad-einteilung und Objektschraubenmikrometer, wobei er eine Okularlinie mit dem Bild der Kontur in Berührung bringt, führte *Volkmann* Durchmesserbestimmungen von 30 zu 30°, und zwar von den Querschnitten beider Bruchflächen, also 24 Durchmesserbestimmungen aus. Die Einstellung ist bis auf ein Zehntel Trommelteil = 0·0002 mm genau.

Diese Methode ist nicht für gemischte Capillaren brauchbar, es läßt sich mit ihr weder der Inhalt noch der Umfang noch das Ausmaß ihrer Krümmungen feststellen. Man muß vielmehr versuchen, das vergrößerte Bild des Capillarquerschnittes zur Ausmessung in die Hand zu bekommen.

Hierzu kann man mit Hilfe eines auf das Mikroskop montierten Okularzeichenapparates die auf Papier projizierten Umrißlinien nachzeichnen. Dieser etwas unsicheren Methode ist die photographische Aufnahme vorzuziehen.

Handelt es sich um Capillaren aus undurchsichtigem Material, so benutzt man den Vertikalilluminator oder eine ähnliche Vorrichtung, um von oben her einfallendes Licht zu erhalten.

Will man vergleichende Messungen von bestimmten Teilen einer Kurve machen, so kann man sich auch der sehr brauchbaren Methode von *Kuhl* bedienen. Man stellt sich Systeme konzentrischer Kreise (oder anderer Kurven) her, von denen man sich Diapositive fertigt. Diese Diapositive werden mit Hilfe eines Stativs in gleicher Höhe mit dem Tisch eines danebenstehenden Mikroskops angebracht, das einen Zeichenapparat trägt. Eine unter dem Diapositiv stehende weiße Platte (Karton) wirft nach oben weißes Licht, so daß das Bild des Diapositivs mit Hilfe des Zeichenapparates im Mikroskop sichtbar wird. Man verschiebt nun das Diapositiv so, daß nacheinander die verschiedenen Krümmungen der Kurve mit der zu messenden Kurve des unter dem Mikroskop liegenden Objektes zur Deckung kommen, bis die passende gefunden ist, die man nun mit Hilfe der angebrachten Zahlen (Radienlänge, Meridiannummer, Krümmungsmaß *K* u. dgl.) festlegen kann. *Kuhl*²⁾ benutzte diese Methode für Diagnosen von

¹⁾ *P. Volkmann: Wiedemanns Ann.* **53**. 662 (1894).

²⁾ *Zeitschr. f. wiss. Mikrosk.* **42**. 265 (1925).

Organismenarten, um auch ohne Zeichnung die unzulänglichen Ausdrücke, wie „oval“, „länglich“ u. dgl., zu vermeiden.

Ein Verfahren, das sich mit Vorteil für die schnelle Ausmessung einer größeren Anzahl Querschnitte aus durchsichtigem Material eignet, besteht darin, daß man vor ein am besten horizontal auf eine optische Bank montiertes Mikroskop die Capillare ebenfalls horizontal so einspannt, daß sie mit dem zu messenden Querschnitt durch die Öffnung des Mikroskoptisches vorragend auf dem nach allen Seiten verschiebbaren sogenannten zentrierbaren Kreutztisch ruht, während das andere Capillarende in einer auf der optischen Bank durch eine Schraube verschiebbaren Blende steckt, die soweit zuge dreht wird, daß die Capillare eingeklemmt wird, wonach durch die Schraube die Capillare mit der Blende vor- und zurückgeschoben werden kann.

Über das Okular schiebt man den Überfang eines längeren photographischen Balges, der ebenfalls auf der optischen Bank ruht und am Ende eine gegen eine Glasscheibe auswechselbare Milchglasscheibe trägt. Die Beleuchtung des Querschnittes erfolgt bei gut verdunkeltem Raum im vom anderen Ende der Capillare durchfallenden Licht einer starken Bogenlampe. Gerade wie bei dem von *A. Basler*¹⁾ benutzten Prinzip der Leitung des Lichtes mit Hilfe von Glasstäben, tritt das Licht der Bogenlampe am unteren (auch zugeschmolzenen) Ende der Capillare ein und unter nur geringem Lichtverlust am zu untersuchenden Ende wieder aus. Auf diese Weise entsteht auf der Milchglasscheibe ein vorzügliches Bild des Querschnittes.

Um nun sicher eine bestimmte Vergrößerung zu erhalten, setzt man an die Stelle des zu messenden Capillarquerschnittes zunächst einen Objektmikrometer, auf dessen Teilung mit Hilfe von Mikroskopschraube und Balg die Milchglasscheibe scharf eingestellt wird. Man mißt den Abstand dieser Teilungsstriche auf der Milchglasscheibe möglichst genau und findet im Verhältnis dieser gemessenen Einteilung mit dem Original auf dem Mikrometer die Stärke der Vergrößerung. Um nun zu einfachen Verhältniszahlen zu gelangen, verkürzt oder verlängert man den Balg entsprechend, so z. B. daß 1 mm des Mikrometers 10 cm auf der Mattscheibe entsprechen. Man schaltet nun an die Stelle der Mattscheibe eine klare Glasscheibe und befestigt auf dieser einen Bogen halbdurchsichtigen, möglichst gleichmäßig strukturierten Papiers (Pergamentpapier), und zwar indem man dessen vier Ecken mit Hilfe eines flüssigen Leimes an die Glasscheibe möglichst plan anklebt. Jetzt muß noch eine Nachprüfung der Feineinstellung vorgenommen werden, damit das Bild scharf auf dem Papier erscheint.

¹⁾ *Pflügers Arch.* **167.** 228 (1917).

Wird jetzt an die Stelle des Mikrometers die Capillare gesetzt, so darf zur Scharfeinstellung nicht mehr eine Mikroskopschraube noch der Balg benutzt werden, sondern nur noch die Schraube der Blende, in die die Capillare geklemmt ist. Die Einstellung erfolgt ziemlich rasch, wenn man den Querschnitt der Capillare möglichst an die gleiche Stelle bringt, die die Mikrometerteilstriche innehatten. Die auf dem Papier erscheinenden Capillarquerschnittsumrisse zeichnet man nun sorgfältig nach, worauf man das Papier abnimmt. Die noch halbflüssigen Leimklexe benutzt man sogleich zur Befestigung des nächsten Papiers.

Mit Hilfe eines Kurvenmessers läßt sich leicht die Umrißlinie des gezeichneten Querschnittes ausmessen. Den Inhalt kann man nun entweder mit Hilfe der Mathematik durch Zerlegung in leicht berechenbare Unterteile finden oder man schneidet den Umriß sorgfältig aus dem Bogen heraus und bestimmt sein Gewicht mit einer feinen Waage. Zum Vergleich schneidet man aus dem gleichen Papier genaue Quadrate oder Kreise aus, deren Inhalt man also kennt, und wägt ebenfalls. Aus dem Verhältnis der Wägungen läßt sich dann der Inhalt des Querschnittes errechnen. Selbstverständlich ist eine Kontrolle über die Gleichmäßigkeit des Papiers durch Wägungen einer Anzahl gleich großer Ausschnitte nötig.

Es ist aber schon vorteilhaft, daß es auf die Weise möglich ist, geringe Abweichungen ähnlicher Capillaren und die Krümmung der Kurven innerhalb derselben zu erkennen, indem man die Pausen zur Deckung bringt. Ist es ferner nicht möglich eine Capillare so zu durchschneiden, daß ein völlig ebener Querschnitt erzielt wird, so genügt in manchen Fällen die Nachzeichnung bestimmter Kurven des Querschnittes, um ausreichende Vergleiche möglich zu machen. Auch hier lassen sich mit Vorteil die *Kuhlschen* Diapositive verwenden, die in der genannten Weise die Formen vermitteln.

Der Inhalt der Kurven kann in schneller und exakterer Weise als oben angegeben mit dem Planimeter ausgemessen werden.

Das soeben beschriebene Verfahren ist zwar brauchbar für Capillaren beliebiger Form von größerer oder kleinerer Länge, jedoch nur für durchsichtiges Material. Für undurchsichtiges Material muß die Beleuchtung von oben kommen. Hierfür eignet sich unter Umständen der Opakilluminator, bei dem das Licht von der Seite her durch das Objektiv nach unten geleitet wird. Reicht die Lichtstärke aus, so kann die obige Apparatur, entsprechend abgeändert, auch für undurchsichtige Materialien benutzt werden.

Die Kalibrierung¹⁾ einer echten Capillare wird in der Weise vorgenommen, daß man einen Quecksilberfaden von zirka 6 cm Länge in das Rohr bringt und seine Länge an verschiedenen Stellen des Rohres mittels eines Zirkels mißt. Als Flüssigkeit zur Auswägung, also Ausmessung sehr kleiner Räume, dienen Quecksilber und Wasser. Während Wasser gut benetzt und scharfe Ecken und Winkel des zu messenden Raumes ausfüllt, benetzt Quecksilber viele Stoffe nicht, Glas nur, wenn durch stärkstes Evakuieren oder Erhitzen die adsorbierte Luft vollständig entfernt ist. Auch in anderer Weise hindert seine große Oberflächenspannung. In manchen Fällen ist dies aber gerade günstig, wenn es sich um Abgrenzungen anderer Flüssigkeiten handelt. Ausschlaggebend ist vielfach, daß es bei gleichen Volumen 13·6mal schwerer als Wasser ist.

d) Gelcapillaren.

Für die Berechnung von Capillarquerschnitten in starren Gelen kann man die Methode anwenden, die das Gel als Ultrafilter benutzt. Man bestimmt die Größe der das Gel passierenden bzw. von ihm zurückgehaltenen Teilchen. Man benutzt Teilchen von bekannter Größe, wie dies *Bechhold*²⁾ in diesem Handbuch angibt.

Die Bestimmung von Capillarquerschnitten in starren Gelen ist in Abt. III B dieses Handbuches von *Bachmann* ausführlich dargestellt. Zur Berechnung der mittleren Capillarradien eines Kieselsäuregels wird die Formel:

$$r = \frac{2 T \cdot s_0}{\sigma p_0 \log e \frac{p_0}{p_1}} \quad \text{oder} \quad r = \frac{2 T \cdot s_0 \cdot 4343}{\sigma p_0 \cdot \log 10 \frac{p_0}{p_1}}$$

aufgestellt und nachgeprüft, indem der Hohlraum statt mit Wasser mit Alkohol oder Benzol angefüllt wird unter Zugrundelegung vergleichbarer Punkte der entsprechenden Dampfdruckisothermen. In obiger Formel bedeutet: r = Radius der Capillare, T = Oberflächenspannung der intermicellaren Flüssigkeit $\left(\frac{\text{Dyner}}{\text{cm}^2}\right)$, s^2 =

Dichte des gesättigten Dampfes der intermicellaren Flüssigkeit unter gewöhnlichen Bedingungen, σ = Dichte der intermicellaren Flüssigkeit, p_0 = gewöhnlicher Dampfdruck der intermicellaren Flüssigkeit, p_1 = Dampfdruck der intermicellaren Flüssigkeit in der Capillare.

¹⁾ *Ostwald-Luther*, 1925: Physik.-chem. Messungen. S. 231; siehe auch Kalibrierung, S. 194; Tabellen über die Dichte luftfreien Wassers, S. 184; *Hulett*: Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 238 (1900); *Travers*: Experimentelle Untersuchungen von Gasen. S. 76; *v. Szyszkowski*: Zeitschr. f. Instrumentenk. **33**, 188 (1913); Zeitschr. f. physik. Chem. **64**, 201 (1908).

²⁾ *H. Bechhold*: Dieses Handbuch. Abt. III, Teil B, siehe auch Nachtrag.

Die Ableitung wurde unter der Voraussetzung gemacht, daß die Hohlräume im Gel gleichförmig angeordnet und von kreisförmigem Querschnitt sind.

Es wurde gefunden für die mittleren und größten

Intermicellare Flüssigkeiten	$r (= 10^{-6} \text{ mm})$	$r (= 10^{-6} \text{ mm})$
Wasser	2.746 $\mu\mu$	1.376 $\mu\mu$
Alkohol	2.587 „	1.212 „
Benzol	2.990 „	1.351 „

Trotz dieses auf doppeltem Wege erreichten Resultates muß man sich darüber klar sein, daß die Voraussetzungen dieser Berechnungen über die Form der capillaren Querschnitte, ihre Anordnung und die Verteilung der Flüssigkeit im Gel der wirklichen Beschaffenheit übermäßigen Zwang antun. (Es ist auch auffallend, daß nach *Katz* für Tierkohle sich aus den Isothermen der Radius der Capillaren zu 1.2 bis 2.6 $\mu\mu$ ergibt, also eine Größe, die genau mit der bei der Kieselsäure übereinstimmt). Denn einerseits ist es sicher, daß die im Gel vorhandenen Capillaren keine echten waren, wie aus der Leichtigkeit und der Art ihrer Füllung hervorgeht, noch scheinen die Dampfdruckisothermen so zu verlaufen, daß die genannten Schlüsse gezogen werden dürfen. In bezug auf den Ablauf der capillaren Vorgänge dürfte daher die Capillarthorie von *Zsigmondy* in wesentlichen Punkten nicht zutreffend sein.

Wird daher diese Methode angewendet, so müssen weitreichende Schlüsse, wie die Bestimmung des Querschnittes vermieden werden. Denn abgesehen davon, daß es sich hierbei nur um Zufallstreffer handeln kann, scheinen solche Zahlen in capillarer Hinsicht sehr wenig auszusagen. Mehr Nutzen dürften sie für Filtrationszwecke haben, bei denen siebartige Wirkungen gewünscht werden.

7. Die Bestimmung der Steighöhe.

a) In echten Capillaren.

Man kann die Höhe des Aufstieges in echten Capillaren berechnen, wenn man die Oberflächenspannung (σ), das spezifische Gewicht (s) der betreffenden Flüssigkeit und den Radius (r) der Capillare kennt: $2 \pi r \sigma = \pi r^2 h \cdot s \cdot g$,

$$h = \frac{r \cdot s \cdot g}{2 \sigma}.$$

Voraussetzung für die Anwendung dieser Formel ist die völlige Benetzung der Capillarwand durch die Flüssigkeit (s. u. Tabelle der Oberflächenspannungen).

Mit abnehmendem r wächst h , so daß sich z. B. bei $r = 2.5 \mu$ eine theoretische Steighöhe von mehreren Kilometern ergibt.

Ist die Benetzung unvollkommen, ist also ein Randwinkel größer als 0° vorhanden, so wird der Krümmungsradius größer als der Capillarradius. Die Steighöhe ist daher eine kleinere (s. Fig. 926 und 927).

Die Steighöhe wird an einer auf der Capillare angebrachten Teilung oder an einer an ihr befestigten Skala abgelesen. Ist die Röhre so eng, daß man den Meniscus als Halbkugel¹⁾ betrachten kann, so mißt man die Höhe bis zum untersten Punkt und fügt $\frac{1}{3} r$ hinzu. Mit Nutzen bedient man sich zur Ablesung auch des Kathetometers, und zwar besonders, wenn man, wie bei den folgenden Apparaten, nur die Differenz zweier Meniscushöhen zu bestimmen hat. Die Maßzahlen werden dann also am Kathetometer abgelesen, so daß die Capillaren keine Einteilung brauchen. Soll die Steighöhe bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden, so bringt man an dem voraussichtlichen Standpunkt des Meniscus einen kleinen *Liebigschen* Kühler an, durch den eine Flüssigkeit von der gewünschten Temperatur fließt. Denn nur die Temperatur des Meniscus ist für die Steighöhe wesentlich infolge der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung. Die übrigen Flüssigkeitsanteile werden nur insofern betroffen, als sich ihr spezifisches Gewicht mit der Temperatur ändert.

*Schiff*²⁾ konstruierte einen Apparat zur Messung der Oberflächenspannung bei erhöhter Temperatur, der mit einem Tropfenfänger versehen ist. In *Frankenheims*³⁾ Apparat zur Bestimmung beim Siedepunkt dient die Flüssigkeit zugleich als Bad für die eintauchende Capillare.

Für die beiden ungleichen Schenkel des U-Rohres gilt

$$h_1 = \frac{2 \sigma}{r_1 s}$$

und

$$h_2 = \frac{2 \sigma}{r_2 s},$$

¹⁾ *Röntgen* und *Schneider*: *Wiedemanns Ann.* **29**, 202 (1886); siehe auch *Ostwald-Luther*: *Physikalisch-chemische Messungen*. S. 273 (1925); *Ostwald*: *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*. **1**, 518 (1910).

²⁾ *Liebigs Ann.* **223**, 47 (1884); *Gazz. chim. ital.* **14**, (1884).

³⁾ *Journ. f. prakt. Chem.* **23**, 40 (1841); siehe auch *Ostwald-Luther*: l. c.

also

$$h_1 - h_2 = \frac{2\sigma}{s} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

oder als *Jurinsches Gesetz*: $h_1 \cdot r_1 = h_2 \cdot r_2$.

Um eine möglichst reine Flüssigkeitsoberfläche zu haben, taucht man die Capillare so tief, daß die Flüssigkeit am oberen Ende überfließt, und zwar eventuell in ein kleines, konzentrisch um die Capillarspitze befestigtes Reservoir oder man bestreicht

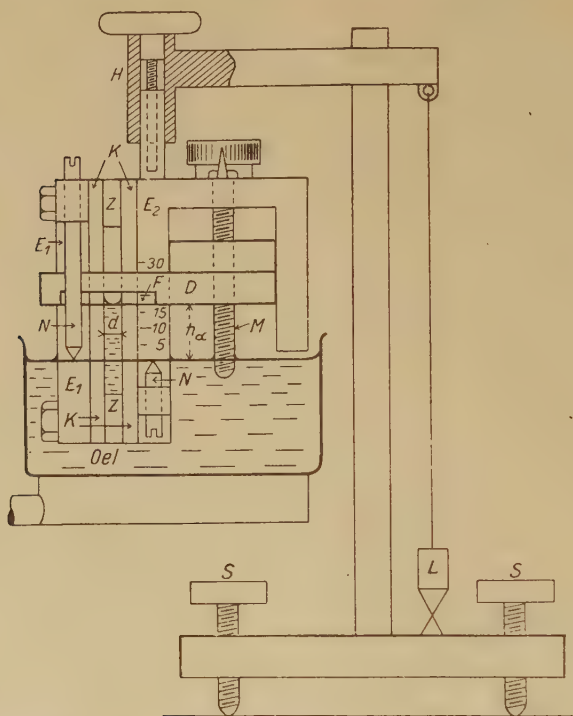


Fig. 942. Plattenapparat zur Messung des capillaren Aufstieges von v. Dallwitz-Wegener.

die Flüssigkeit vorher mit Filtrierpapier (s. a. unter „Lösungsströme“). *Köntgen* und *Schneider* lesen einmal mit fallendem, einmal mit steigendem Meniscus ab. Sie fanden so bei einer Steighöhe von 100 mm auf 0.1 mm übereinstimmende Werte.

Eine gewisse Schwierigkeit bei der Steighöhenbestimmung bereitet die Ablesung des Flüssigkeitsniveaus im weiteren Gefäße. Man umgeht diese, indem man das Gefäß mit einem sicher aufliegenden Deckel versieht, durch den eine Schraube von bekannter Länge geführt wird, die man vorsichtig so weit senkt, daß die Spitze die Flüssigkeitsoberfläche gerade eben berührt. Nun ist

es nur noch nötig, die Höhendifferenz von der oberen Schraubenspitze bis zum Flüssigkeitsmeniscus in der Capillarröhre zu bestimmen. Eine Vorrichtung mit zwei Nullkernen zeigt der Apparat für planparallele Platten von *v. Dallwitz-Wegener* (Fig. 942).

Da man bisher zur Bestimmung der Steighöhe in Röhren nur durchsichtiges Material verwenden kann, ist man bei undurchsichtigem Material auf die Verwendung planparalleler Platten beschränkt (s. u.). Da hierbei an Stelle des Radius der Abstand der Platten tritt, so ist außer der schwierigen Herstellung völlig ebener Platten noch die genaue Einhaltung des Plattenabstandes zu berücksichtigen. Mit der Apparatur von *v. Dallwitz-Wegener* scheint man letztere Schwierigkeit überwinden zu können. Sie ist zunächst nur für bestimmte Metallplatten eingerichtet, an denen der Aufstieg von Schmierölen gemessen werden soll, man kann aber leicht andere plattenförmige Materialien anbringen. Man beobachtet die tiefste Stelle des Meniscus, während man die Mikrometerschraube langsam tiefer schraubt, bis der Lichtblick zwischen *F* und Flüssigkeit verschwindet. Die Einstellung soll bei einiger Übung die Steighöhe auf $\frac{1}{100}$ mm angeben.

Soll die Steighöhe in Capillarsystemen bestimmt werden, deren Wände aus verschiedenem Material bestehen, so bringt man offene Capillaren in geeigneter Weise zur Deckung. Hierbei ist jedoch auf die Winkelbildung an den Berührungsstellen zu achten, da sie zu komplizierten Systemen führt.

Eine andere Anordnung verschiedenen Materials besteht darin, daß man eine durchsichtige Capillare an der oberen Öffnung mit einer gelochten Platte anderen Materials (Metall, Wachs, Zelluloid usw. besetzt, das Ganze so tief taucht, daß die Flüssigkeit in der Lochung benetzt, also der Meniscus selbst nur das gelochte Material berührt. Er reißt erst dann ab, wenn der Wert der Oberflächenspannung der Flüssigkeit infolge allmählichen Senkens des Vorratsgefäßes überschritten wird. Die Werte, die *Bigelow* und *Hunter*¹⁾ einerseits, *Carver* und *Howorka*²⁾ andererseits mit dieser Anordnung gefunden haben, stimmen nicht völlig überein. Es besteht die Möglichkeit, daß die Unstimmigkeit auf einer ungenügenden Befestigung der gelochten Platte beruht, wodurch unbeabsichtigte seitliche Meniscusbildung in der Befestigungsrinne entstand. Obwohl die theoretische Ausdeutung also nicht zweifelsfrei ist, ist diese Anordnung doch sehr wichtig, auch in Beziehung auf die capillaren Endzustände durch Auslauf (s. Abschnitt 7 e).

1) *Bigelow* und *Hunter*: Journ. of Phys. Chem. **15**. 367 (1911).

2) *Carver* und *Howorka*: Journ. Amer. Soc. **47**. 1325 (1925).

Oberflächenspannung organischer Flüssigkeiten bei 20°.

Hexan	17.4
Benzol	28.8
Toluol	28.2
Methylalkohol	23.0
Äthylalkohol	22.0
n-Propylalkohol	28.6
Isobutylalkohol	22.5
Isoamylalkohol	23.5
Äthyläther	16.5
Glykol	46.1
Glycerin (bei 18°)	64.5
Aceton	22.6
Ameisensäure	37.1
Essigsäure	23.5
Propionsäure	26.2
n-Buttersäure	26.3
Anilin	43.8
Pyridin	38.0
Nitrobenzol	41.8
Chloroform	26.3
Tetrachlorkohlenstoff	25.7
Schwefelkohlenstoff	33.5

(Aus *Freundlich*: Capillarchemie. 2. Aufl. 1922.)

Die Oberflächenspannung des Wassers beträgt bei 18° i. D. 73.

b) In offenen und gemischten Capillaren.

Für offene und gemischte Capillare gelten die für die echten Capillaren gefundenen Formeln keineswegs, da bei ihnen an Stelle von $2r\pi$ und $r^2\pi$ Werte treten, die gewöhnlich nicht zu ermitteln sind, nämlich die Länge der Randlinie, die von den Meniscusarmen gebildet wird, und der Flächeninhalt, der von der Randlinie eingeschlossen wird. Bei einer geschlossenen gemischten Capillare ist also nicht nur der Meniscus zu beobachten wie bei den echten Capillaren, sondern es ist häufig wesentlich wichtiger, die Reichweite der Meniscusarme festzustellen. Hiermit gleichlautend ist die Forderung, die Steighöhe in offenen Capillaren zu bestimmen, denen der eigentliche Meniscus fehlt. Zur Feststellung des Meniscus in gemischten Capillaren geht man wie bei den echten Capillaren vor.

In allen solchen Fällen nun, in denen die Krümmungen des Querschnittes nicht übermäßig von der Kreisform abweichen, ist die dann auch nicht sehr bedeutende Meniscusarmlänge ver-

hältnismäßig leicht zu finden, da der oberste Flüssigkeitsanteil in deutlichem Winkel zur Wand in das Innere der Capillare vorspringt. Je kürzer aber der Krümmungsradius und je geringer die Tiefe der offenen Capillare, um so schwieriger wird die Feststellung des Endpunktes der Meniscusarme, selbst bei stark gefärbten Flüssigkeiten.

Solange durchsichtige Materialien vorliegen, kann man noch Lupe und Mikroskop zur Anwendung bringen, vorausgesetzt, daß man dicht genug und ohne Lageveränderung des Objektes heran kann. Aber diese versagen bei kurzen Krümmungsradien oder wenn man z. B. (ungefärbtes) Wasser vor sich hat, das sich in Capillaren befindet, die in stark wasserhaltigen festen Körpern, wie Gelatinegel oder Agargel eingeschnitten sind (s. u.). Die stets mit einer Wasserhaut bedeckte Agargeloberfläche geht bei kurzen Krümmungsradien völlig in den aufsteigenden Flüssigkeitsarm über, so daß ein Endpunkt oft gar nicht vorhanden zu sein scheint. Ebenso schwer läßt sich der Aufstieg farbloser organischer Flüssigkeit in offenen Metallcapillaren kurzer Krümmungsradien beobachten, weil der Glanz des Metalls die feinen Unterschiede der Flüssigkeitsschicht überstrahlt. Stets hat man hierbei auch mit besonderen Ausbreitungserscheinungen, Aufwärtsdestillieren u. dgl., zu rechnen.

Eine Methode, die in zahlreichen Fällen zum Ziele führen kann, besteht darin, daß man versucht, die Capillare zum Heber umzuarbeiten. Glascapillaren kann man direkt zum Heber umbiegen, wenn sie eine ausreichende Länge aufweisen. Es genügt hierbei, wenn der freie Schenkel bis unter den im Vorversuch festgestellten voraussichtlichen Stand des Meniscus reicht, die Oberfläche der freien Flüssigkeitsoberfläche im Vorratsgefäß braucht nicht erreicht zu werden. Taucht man die zu Hebern gebogenen Capillaren nun ein, so eilen die Flüssigkeitsarme aufwärts bis zu ihrem Höhepunkt. Liegt dieser über dem Knickpunkt der Capillare, so steigen sie über in den abwärts hängenden freien Schenkel, in dem sie in einiger Zeit mindestens nach etwa zehn Minuten Tropfen bilden. Nun stellt man den Heber einige Millimeter höher, entfernt den entstandenen Tropfen mit Hilfe von Filtrierpapier. Ist die neue Einstellung bereits zu hoch, so bildet sich kein neuer Tropfen. Unter Beobachtung möglichst gleichmäßiger eventuell herabgesetzter Temperatur und unter Vermeidung von Luftzug, um die Verdunstung der Tropfen nicht zu beschleunigen, gelingt es bald, den höchsten Punkt der Meniscusarme zu finden.

Beim Umbiegen zum Heber ist zu beachten, daß an der Biegung die Krümmungsradien sich nicht vergrößern; eine Verkleinerung ist eher zulässig, doch verbraucht jede Verengerung Flüssigkeit und kann die Tropfenbildung verzögern. Will man die

Capillare im benetzten Zustand prüfen, so tut man gut, vorher festzustellen, wieviel Flüssigkeit in senkrechter Haltung in ihr innerhalb 10 und 20 Minuten zusammenläuft, nachdem man sie vorher gründlich durchspülend benetzt hat. Bei dem Heberversuch selbst entfernt man dann die ersten Tropfen und läßt erst die dann folgenden gelten.

Metallbleche lassen sich ebenfalls leicht zum Heber umbiegen, doch ist es günstiger, das Blech so zu biegen, daß die offene Capillare in das Äußere des Blechwinkels zu liegen kommt, weil dadurch eher eine Veränderung der Capillarkrümmung bemerkt wird.

Man kann nun auch solche Heber ohne nachträgliche Krümmung der zu untersuchenden Capillare zustandebringen, indem man nämlich neue offene Capillaren in das Material hineinarbeitet. Bei Glas wird man dies durch Ätzen, Feilen o. dgl. erzielen, beim Metall wählt man ebenfalls eine der zahlreichen Techniken, Rinnen zu erzielen; Eiweiß- und Agargele erhalten durch eventuell geeignet gebogene Messer (s. o.) leicht vorzügliche lange Kerbrinnen. Nicht gut läßt sich Gelatine verarbeiten, wie wir bereits oben bei der Herstellung sahen. Die so erhaltenen abwärts gerichteten Rinnen müssen im oberen Teil selbstverständlich in die äußerste Krümmung der zu untersuchenden Capillaren gleichsam als Verlängerung eingreifen. Bei Capillaren aus quellbarem Material wird für die Quellung Flüssigkeit verbraucht werden. Es wird dadurch nicht nur das Lumen erheblich verändert, sondern auch die Tropfenbildung verzögert.

Da die Gele sich besser verarbeiten lassen als Glas und Metall, so kann man bei ihnen auch am oberen Capillarende leicht durch Einschneiden äußerst spitzwinklige Capillaren erhalten, die nur kurz sein brauchen, jedoch einige Millimeter Tiefe aufweisen sollen. Man geht dann umgekehrt vor, indem man den Block zunächst nur ungenügend tief in die Vorratsflüssigkeit senkt und ihn allmählich tiefer gleiten läßt. In dem Augenblick, in dem der höchste Punkt erreicht ist, wo sich der Einschnitt befindet, füllt sich dieser auffallend schnell mit der soeben angekommenen Flüssigkeit, die durch die Tiefe der eingeschnittenen Capillare leichter erkannt wird.

Da man in sehr englumigen echten Glascapillaren* geringe Flüssigkeitsmengen leicht erkennen kann, so kann man diese abtastend, gegen das Innere der offenen Capillare halten, um eventuell vorhandene Flüssigkeit abzusaugen und im englumigen Rohr zu erkennen. Eine solche kann Indikatoren enthalten, auch kann man Reagenspapiere entsprechend verwenden.

Ein sehr brauchbares Mittel bei farblosen Flüssigkeiten ist auch die Methode, diese durch Farbstoffe oder gefärbte Salze

möglichst intensiv anzufärben, wenn der Zweck der Untersuchung eine etwaige Änderung der Oberflächenspannung zuläßt. Ist bei Glas und Metall trotz der Anfärbung kein Erfolg vorhanden, beläßt man diese bei möglichst gleichen Bedingungen einige Stunden, eventuell Tage sich selbst, schützt aber die Reservoirflüssigkeit und den unteren Teil der Capillaren vor Verdunstung. Dagegen soll die Flüssigkeit im oberen Teil der Capillare verdunsten, denn hierdurch reichert sich der Farbstoff in ihr an. Auch Salze lassen sich für solche Untersuchungen verwenden. Sie beginnen bei Verdunstung des Lösungsmittels am höchsten Punkt der Meniscusarme auszukristallisieren.

Bei Agargelen und ähnlichen Materialien läßt man den Farbstoff der gefärbten Flüssigkeit einige Minuten in die Capillarwand diffundieren, zerlegt dann das Material, wenn es nicht genügend durchsichtig ist, in möglichst zahlreiche Horizontalschnitte oder auch in Vertikalschnitte, wodurch man bequem zur Messung gelangt, da sich der Meniscus und die Meniscusarme ebenfalls entsprechend ihrer Form auf der Capillarwand abzeichnen. Da nun solche Schnitte oft sehr schnell eintrocknen, wobei sie sich verzerren, auch noch schneller der aufgenommene Farbstoff weiter diffundiert, so stellt man sich praktischerweise Abdrucke auf Papier, weißes Glas oder Marmorplatten her. Man legt hierzu die Schnitte mit der gefärbten, den Capillarquerschnitt bzw. die Capillarrinnen zeigenden Seite nicht zu dicht nebeneinander auf weißes Papier, auf dem man sie je nach der Intensität des Farbstoffes eine bis mehrere Minuten beläßt, wonach man die Schnitte vorsichtig abhebt. Will man auch die anderen Maße der Capillaren fixiert haben, so färbt man den ganzen Gelblock schon bei der Herstellung gleichmäßig mit einem anderen Farbstoff durch, so daß dieser sich abdruckt an den Stellen, an die der intensivere Farbstoff der Capillarflüssigkeit nicht gedrungen ist. Auf diese Weise erhält man recht brauchbare, dauerhafte Bilder der capillaren Steighöhe. Besonders bei Untersuchung von Capillarsystemen mit verschiedenem, auszuwechselndem Wandmaterial und ungleichmäßigem Lumen ist diese Methode recht geeignet.

Weitere Verfahren zur Erkennung der Steighöhe der Form der Flüssigkeitsoberfläche bestehen darin, daß man die Capillarwand im oberen Teil mit einer deutlich sichtbaren in der Steighöhenflüssigkeit entweder löslichen oder chemisch angreifbaren Masse in sehr dünner Schicht auskleidet. Die aufsteigende Flüssigkeit ist dann gezwungen, diese Masse zu lösen oder zu zersetzen, ehe sie ihre eigentliche Stellung einnimmt. Ein Fehler dieser Anordnung ist darin gegeben, daß infolge der Auskleidung der Vollaufstieg gewöhnlich zu hoch ist, weil das Lumen enger geworden

ist; dagegen stehen die Meniscusarme anfänglich zu niedrig, da die Krümmungsradien sich verlängert haben, denn die wandbekleidende Masse, die man anfänglich gelöst oder geschmolzen eingebracht hat, hat sich hierbei vorzugsweise in den Krümmungen angehäuft, wodurch sich deren Radien verlängern. Ferner kann die in der Oberfläche bald sehr konzentrierte Lösung eine erheblich andere Oberflächenspannung bekommen als das Lösungsmittel.

Für den Stand einer Flüssigkeit in einer echten Capillare ist stets nur der Durchmesser der Stelle der Capillare maßgebend, an der der Meniscus der Flüssigkeit sich befindet. Wie groß die Durchmesser der darunter befindlichen Stellen ist, ist gleichgültig, nur für den Vorgang des Aufstieges selbst sind sie nicht gleichgültig, denn überschreiten sie eine gewisse Größe, so könnten sie den Aufstieg hindern. Ein bestimmter Stand kann aber auch auf andere Weise erreicht sein; z. B. durch Hindurchfließen von der oberen Capillaröffnung her. Umgekehrt ist die Zunahme der Durchmessergröße oberhalb des Meniscus ohne Einfluß, eine Abnahme dagegen hat ein weiteres Aufsteigen der Flüssigkeit zur Folge.

Wesentlich anders verhält sich aber eine Flüssigkeit in einer gemischten Capillare. Dadurch, daß sie nicht nur einen Meniscus, sondern auch mehr oder weniger kurze oder lange Meniscusarme ausbildet, ist ihr Stand von mehr oder weniger weiten Strecken der Capillarwand oberhalb des eigentlichen Meniscus abhängig. Soweit die Meniscusarme reichen, soweit ist jeder Querschnitt der Capillare wichtig für den Stand der Flüssigkeit. Jede Veränderung oberhalb des Meniscus ist, wenn für die Meniscusarme, so auch für den Meniscus selbst wichtig. Schneidet man eine Capillare hart oberhalb des Meniscus ab, so senkt sich dieser mehr oder weniger tief, wenn es eine gemischte Capillare war, während er in einer echten Capillare unverrückt stehenbleibt.

Eine Folge der Ausbildung von Meniscusarmen ist die Tatsache, daß der capillare Aufstieg in gemischten Capillaren mit gleichbleibendem Querschnitt stets höher ist als in echten, gleichgültig, ob der Vergleich bei gleichem Querschnittsumfang oder gleichem Querschnittsinhalt stattfindet. Voraussetzung ist nur, daß ausreichende Möglichkeit zur Ausbildung der Meniscusarme vorhanden ist. Wohlgemerkt handelt es sich hierbei sogar nur um den Stand des Meniscus; die Reichweite der Meniscusarme überschreitet diesen natürlich mehr oder weniger erheblich.

Man erkennt, daß die offenen Capillaren die zum Verband der gemischten Capillaren zusammengeschweißt sind, die Mechanik der Capillarität regulieren, und daß man diese handhaben kann.

wenn man die Querschnitte oder doch mindestens die Art ihrer Aufeinanderfolge kennt.

Die Verwendung echter Capillaren ist daher für die Messung einer Anzahl Konstanten äußerst angebracht, aber für die Erkennung, wie diese Konstanten die Vorgänge in der Natur regieren, sind sie allein nicht brauchbar, ja geradezu hinderlich.

Tritt eine Flüssigkeit an eine echte Capillare heran, so wird bereits der erste Tropfen den Querschnitt voll erfüllen; dies ist bei einer gemischten Capillare nicht der Fall. (Es sei denn bei gleichzeitiger oder sehr bald folgender Berührung der ganzen Querschnittslinie mit der Flüssigkeit und bei bestimmten günstigen Formen des Querschnittes, z. B. den elliptischen oder zweischneidigen, d. h. im Fall die ebenen Wände sich sehr viel näher stehen als die Scheitelpunkte.) Gewöhnlich bewegt sich die Flüssigkeit zunächst in den offenen Capillaren vorwärts, die Vollfüllung erfolgt nachträglich, wie und wann hängt ganz von den folgenden Querschnitten ab.

Bei natürlichen Capillarsystemen hat man auch außen, z. B. auf der Oberfläche der dispersen Teilchen offene Capillaren zu berücksichtigen, die keinem gemischten Verbande angehören, sie können für sich bestehen, so daß man sie als Gruben oder Grübchen, Rinnen, Furchen o. dgl. bezeichnen kann. Ihr wesentliches Merkmal ist, daß ihre „Tiefe“ kleiner oder höchstens gleich einer der beiden anderen Dimensionen ist. Ist die Tiefe größer, so handelt es sich bereits um eine gemischte sackförmige Capillare. Beide Möglichkeiten können mit dem inneren Hauptsystem des Körnchenhaufens in Verbindung stehen. Bei natürlichen Stoffen ist anzunehmen, daß die betreffende Capillarform eine typische Bildung der Oberfläche des betreffenden Stoffes ist, also die Körnchenoberfläche daher auch im Innern des großen Systems regelmäßig wiederkehrt.

Diese außen wie innen aufsitzenden Capillarformen können dem Vordringen der Flüssigkeit in das große System behilflich sein, sie können aber auch hindern, wenn ihre Form eine solche ist, daß sie die Flüssigkeit nicht aufnehmen können, selbst wenn sie aus einem benetzbaren Stoff bestehen (s. u.).

Es ist deutlich, daß für das weitere Verhalten der an das Capillarsystem herantretenden Flüssigkeit weitere Anhaltspunkte gegeben werden müssen. Es muß vor allem bekannt sein, wie die Lage des Systems ist, von welcher Seite und in welchen Mengen die Flüssigkeit herantritt; auch muß bekannt sein, wo und an wieviel Seiten das System geschlossen (sackförmig) ist.

Bei geneigter Lage und Herantritt der Flüssigkeit macht sich der Einfluß der Erdbeschleunigung und des spezifischen Gewichtes

geltend. Bei horizontaler Lage ist im Innern von gemischten Capillaren besonders auffallend, daß unten gelegene offene Capillaren den über ihnen liegenden Flüssigkeit entziehen können, so daß z. B. dem Luftdurchtritt kein Widerstand entsteht wie in den echten Capillaren. Ist allerdings die echte Capillare noch unbenetzt, so kann bei einer durch den Einfluß der Erdanziehung hervorgerufenen Abwärtsbewegung der eingetretene Tropfen völlig für die Benetzung der Wände verbraucht werden.

An dem Aussehen von Sandhaufen, Filtrierpapier u. dgl., in denen Wasser capillar aufgestiegen ist, erkennt man in mittleren und unteren Schichten die glitzernden Meniscusarme (funikulärer Zustand) in gleicher Höhe mit vollen Querschnittsfüllungen. *Versluys*¹⁾ hat einige Apparate konstruiert mit denen er an Säulen, aus runden Sandkörnern den capillaren Zustand (den Vollaufstieg) und den funikulären Zustand (die Meniscusarme) mißt. Wegen der zahlreichen Einzelheiten muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

V-förmige offene Capillaren, also echten Winkeln sehr nahe-stehende Formen, finden sich im Filtrierpapier günstig ausgebildet. Die Lage und Länge der Fasern bringt langgestreckte und häufig neu verknüpfte Capillarstränge, die dem schnellen und hohen Aufstieg von Flüssigkeiten günstig sind. Nun gelangte *Wo. Ostwald*²⁾ zu der Ansicht, daß die Steighöhe keine charakteristischen Zahlen ergeben kann, weil die Steigzeit unendlich ist. Jedoch muß berücksichtigt werden, daß in solchen zusammengesetzten Systemen der capillare Aufstieg kein einfacher Vorgang ist, der seinem eindeutigen Gleichgewicht zustrebt, sondern ein aus vielen Einzelaufstiegen und Einzelfüllvorgängen z u s a m m e n g e s e t z t e r V o r g a n g. Da gemäß dem Aufstieg im Winkel der *Grunmachs*chen Platten der Aufstieg theoretisch unendlich hoch ist, also ebensolche Zeit verbraucht, so ist der Aufstieg im Filtrierpapier im wesentlichen ein oft unterbrochener, immer wieder neu aufgenommener, durch Füllvorgänge teils unterstützter, teils gehemmter *Grunmachs*cher Aufstieg.

An grobdispersen Anhäufungen kann man nur unter günstigen Umständen etwas über den Stand der Flüssigkeit in deren Capillarsystem etwas aussagen. Die Undurchsichtigkeit solcher Anhäufungen führt dazu, daß man vielfach zu deren schichtweisen Zerlegung und Trockenbestimmungen der einzelnen Schichten greift. Die Bodenkunde weist zahlreiche Methoden auf, die z. B. direkt auf den gewachsenen Boden anzuwenden sind. So benutzt man die

¹⁾ *J. Versluys*: l. c.

²⁾ *Wo. Ostwald*: Koll.-Zeitschr. 2. Suppl. II. 20 (1908); siehe auch Abschnitt 8.

elektrische Leitfähigkeit, die aber Kenntnis des Gehaltes an Elektrolyten, der Bodentiefe und der Temperatur voraussetzt. Ferner führt man — ganz analog den obigen Hebersversuchen — poröse Stoffe, z. B. Löschpapier in den Boden ein, an deren herausragenden Teil man die Steighöhe in der Zeiteinheit abliest¹⁾. Diese Methoden zeigen aber geringe Ansprüche an die Genauigkeit. In der vorliegenden Form geben sie nicht an, in welcher capillaren Form das Wasser sich vorfindet.

Korneff²⁾ senkt ein poröses Gefäß in den Erdboden, das durch ein anschließendes unporöses Gefäß über dem Erdboden mit einem Manometer verbunden ist. Das poröse Gefäß ist mit Wasser gefüllt, das je nach dem Feuchtigkeitsgehalt des Bodens in diesen eindringt, während aber die Bodenluft nicht durch die feuchte poröse Wand in das Gefäß zu dringen vermag. Die an der Skala des Manometers sichtbar werdenden Schwankungen geben unter Berücksichtigung der Temperatur ein Maß für den Feuchtigkeitsgehalt des nunmehr gesättigten Bodens. Zweifellos spielt hierbei die Zeit in bezug auf die capillare Wasserwanderung, also die Reichweite der Anordnung, eine wichtige Rolle.

c) Einfluß unreiner Capillarsystemoberflächen und der Häutchenbildung.

Falsche Steighöhenwerte von reinem Wasser erhält man, wenn die Oberfläche des festen Körpers durch oberflächenaktive Stoffe verunreinigt ist. Es entstehen dann die bereits oben genannten „Lösungsströme“. Bestäubt man eine Wasseroberfläche mit Talk- oder Kohlenstaub und taucht den Körper ein, so ist, wenn der Staub sich in Richtung vom Körper fortbewegt, dieser mit oberflächenaktiven Stoffen verunreinigt, die nun in Lösung gegangen sind. Dagegen sind solche Stoffe nicht an seiner Oberfläche vorhanden, wenn die Staubschicht sich auf den Körper zubewegt.

Glas und Metall und sonstige anorganische Materialien, ferner Pflanzenfaser, Kohle, Kohlenwasserstoffe geben an sich keinen Lösungsstrom, also eine Oberflächenströmung der Flüssigkeit, in die sie tauchen oder zu deren Aufnahme sie dienen. Erst wenn sie durch Fette, Fettsäuren (feste wie flüssige), Seifen, Harze, Gerbsäure, Eiweiß und leimartige Stoffe oberflächlich oder durch die ganze Masse verunreinigt sind, bringen diese Substanzen einen Lösungsstrom³⁾ der Wasseroberfläche hervor. Da solche

¹⁾ O. Werner: Chem. Zentralbl. **1926**. II.

²⁾ Korneff: Ann. de la Science Agron. **43**. 353 (1926).

³⁾ A. Pockels: Ann. d. Phys. (4.) **8**. 854 (1902); F. Nansen: Norw. North Polar Exped. Scient. Results. **10**. 61 (1900); A. Pockels: Wiedemanns Ann. **67**. 67 (1899).

wirksamen Substanzen fast stets jeder Glas- oder Porzellengefäßwand anhaften, so genügt ein sorgfältiges Auswaschen und Austrocknen der Gefäße mit reinen Tüchern nicht, um diese Verunreinigungen zu entfernen. Man muß daher solche Gefäße kurz vor dem Versuch frisch ausglühen, oder das gut vorgereinigte Gefäß mit nassem Sand ausreiben und gut ausspülen (eventuell Kaliumbichromat und H_2SO_4). Hierdurch wird eine vollkommene Benetzbarkeit erzielt. Man läßt darauf das zur Untersuchung stehende Wasser einfließen und solange über den Rand überfließen, bis die Oberfläche sicher rein ist; den Überschuß gießt man ab. Das dann folgende Trockenwerden der Wandfläche hat in dieser Hinsicht keinen weiteren Einfluß. Wird das Gefäß mit Papier oder einer gut schließenden Glasplatte bedeckt, so stellt sich diese „Anomalität“, die offenbar durch Staub verursacht wird, erst nach einigen Tagen ein oder kann überhaupt verhindert werden.

Will man die Oberflächenspannungsabnahme von wässerigen Lösungen (auch kolloider Lösungen) solcher wirksamen Substanzen messen, so muß man die Oberfläche mit einem Messingschieber abstreifen und so schnell wie möglich (innerhalb weniger Sekunden) die Messung vornehmen.

Außer der Reinheit der festen Materialien sind noch die Eigenschaften der Flüssigkeiten zu prüfen, bevor man an die Messung des capillaren Aufstieges geht. So muß man wissen, ob eine *e c h t e* oder eine *k o l l o i d e* Lösung vorliegt. Decylalkohol z. B., dessen Löslichkeit schneller zunimmt als seine Oberflächenaktivität, zeigt entsprechende Ausschläge, je nachdem man die filtrierte Lösung oder die deutlich oberflächenaktive, opalisierende kolloide Lösung untersucht.

Zahlreiche biologisch wichtige hydrophile Kolloide, wie Eiweiß, Pepton, Farbstoffe, Seifen und Humus, bilden in Lösung mehr oder weniger schnell *H ä u t c h e n* an ihrer Oberfläche aus¹⁾, die die capillare Bewegung allmählich hemmen. Der capillare Aufstieg zeigt dann nicht mehr ein Hin- und Herspielen des Meniscus, sondern eine zunehmend träge Bewegung, so daß man den Meniscus bald auf jede Höhe einstellen kann. *Michaelis* weist darauf hin, daß in lebenden Organismen die capillaren Geschehnisse durch dieses Verhalten der Flüssigkeiten außerordentlich beeinflußt werden müssen.

Wo. Ostwald und *Steiner*²⁾ bezeichnen diese Häutchenbildung als den Grundvorgang der Schaumbildung und haben zu deren

¹⁾ *Freundlich*: l. c. S. 737; *Michaelis*: Die Dynamik der Oberflächen. 19. 29; derselbe: Praktikum. S. 82.

²⁾ *Wo. Ostwald* und *A. Steiner*: Koll.-Zeitschr. 36. 342 (1925).

Messung einen Apparat (Membranometer) konstruiert, der im wesentlichen aus einer Capillare besteht, da sich in ihr die Stauungen durch die Häutchenbildung beim capillaren Aufstieg ganz deutlich und meßbar bemerkbar machen.

d) Bestimmung der Flüssigkeitsmengen in den verschiedenen Schichten eines capillarsystemhaltigen Stoffes.

Soll in einem Stoff, einem dispersen System beliebiger, aber einheitlicher Anordnung, der Flüssigkeitsgehalt verschiedener Schichten bestimmt werden, so werden hierzu gewöhnlich durch Zerschneiden oder entsprechendes Zerteilen eine mehr oder weniger große Anzahl gleicher Anteile genommen, die durch Trocknung unter Kontrollierung durch Wägungen auf einen möglichst gleich geringen Feuchtigkeitsgehalt gebracht werden.

In Fällen, in denen Capillarquerschnitte kleine oder sehr kleine Flächeninhalte zeigen, so daß die Flüssigkeitsbewegung durch starke Reibung sehr gehemmt ist, wird durch die Schichten-zerteilung, die doch z. B. Schnitt für Schnitt, also nacheinander, innerhalb einer gewissen Zeit erfolgt, nicht häufig eine wesentliche Flüssigkeitsverlagerung eintreten. Anders in Fällen größerer Capillarquerschnitte. Das Capillarsystem jeder Schicht ist bestrebt, im Augenblick der Trennung wieder in sein Gleichgewicht zu gelangen, das nach dem Schnitt ein anderes ist als vorher. Denn da in einem nicht völlig mit Flüssigkeit abgesättigten System durch die Schwere der Hauptanteil der Flüssigkeit sich im unteren Teil des Systems ansammelt so fehlt nach der Zerteilung den oberen Schnitten der Zug dieser herabziehenden Flüssigkeitsmasse und den unteren Anteilen der Zug der aufwärtsziehenden Meniscus-arme. Mit jedem Schnitt ändert sich also die Lagerung in dem noch unzerschnittenen Anteil. Um solcher Verlagerung vorzugreifen, muß man bestrebt sein, die Zerteilung mit großer Schnelligkeit hintereinander, besser aber zu gleicher Zeit vorzunehmen.

Eine Veränderung der Flüssigkeitsfüllung eines Capillarsystems tritt aber häufig schon dadurch auf, daß man gezwungen ist, den betreffenden Körper auf eine Unterlage zu setzen. Durch Berührung der Unterfläche des Körpers mit der Oberfläche der Unterlage entsteht ein neues flächiges Capillarsystem, das dem Körpersystem Flüssigkeit entziehen kann, die auch durch ein Abheben nicht wieder in dieses zurücktritt. Man wählt daher solche Unterlagen, die durch die Körperflüssigkeit nur schwer oder nicht benetzbar sind. Auch kann man durchbrochene Unterlagen, wie Siebe, Netze, groben Kies u. dgl., verwenden, da man auf diese

Weise teils die Anschlußmöglichkeit der Unterlage an das Capillarsystem des Körpers vermindert, teils die Kapazität des flächigen Systems herabsetzt.

Ebenso wie die Unterlage kann auch das Zerteilungsinstrument wirken. Man wird daher eine möglichst schmale Klinge oder gespannte Drähte, die eventuell schwer benetzbar gemacht sind, verwenden und beim Durchziehen des Instrumentes ein nachträgliches Berühren der Schnittflächen miteinander vermeiden, soweit sich dies ohne verändernden Druck auf den Körper durchführen läßt.

Jeder Druck, der auf ein durch ihn verschiebbares System ausgeübt wird, führt eine — wenn auch vorübergehende — Veränderung von Capillarquerschnitten und damit eine Verlagerung von Flüssigkeitsanteilen mit sich. Dies macht sich besonders geltend, wenn es sich um disperse Teilchen verschiedener Form oder Größe handelt, wie z. B. in Bodenproben. Denn da es in solchen Fällen zahlreiche Lagerungsmöglichkeiten gibt und die optimale praktisch nicht hergestellt wird, schon weil man sie nicht kennt noch berechnen kann, so können geringe Verschiebungen in capillarer Hinsicht von sehr großem Einfluß sein.

Ebenso ist es auch geboten, die Stellung des zu zerlegenden Körpers in bezug auf die Senkrechte nicht zu verändern, da eine mehr oder weniger schnelle Umlagerung der Wasseranteile die Folge sein kann.

e) Capillare Endzustände, Kapazität

Als capillare Endzustände bezeichnet man sowohl die durch Aufstieg wie die durch Auslaufen einer Flüssigkeit aus einer Capillare schließlich erreichten Endzustände. Hier brauchen nur noch die letzteren besprochen werden, welche die durch „Capillarverschluß“ entstandenen Flüssigkeitsformen umfaßt. Entfernt man ein Capillarröhrchen aus dem Flüssigkeitsreservoir, aus dem es Flüssigkeit hochgesogen hat, so läuft ein mehr oder weniger großer Anteil der Flüssigkeit tropfenweise aus dem Röhrchen ab. Die Figuren *Mitscherlichs*¹⁾ zeigen die Zustände, die für echte Capillaren typisch sind (Fig. 943). Bei gemischten Capillaren ist aber die Anzahl dieser Endzustände so unübersehbar groß, daß nur einige Beispiele dargestellt werden können (Fig. 944). Während nun in den echten Capillaren bei Verdunstung die Flüssigkeitsmengen der Endzustände einfach an Schichthöhe abnehmen, können bei gemischten Capillaren außerordentliche Verschiebungen dadurch eintreten, daß auch an dem unteren Flüssigkeitsspiegel

¹⁾ *Mitscherlich*: Bodenkunde. 4. Aufl. 1923. S. 132.

Meniscusarme sich bilden, wodurch der untere Meniscus eine Hebung erfährt, die mit abnehmender Flüssigkeitsmenge erheblich werden kann (Fig. 944 r.). Der Grad und der Verlauf dieser Hebung hängt ganz von dem Capillarsystem ab, das einer Hebung günstiger ist, je mehr, je längere und je tiefere Meniscusarme ausgebildet sind. Genauere Untersuchungen bestehen hierüber noch nicht. Endzustände offener Metallcapillaren kann man leicht an den gewöhnlichen Schreibfedern und den komplizierteren Zeichenfedern beobachten, die bekanntlich zum Teil auch mit zwei bis drei parallelen Platten versehen sind, um eine möglichst große, nicht tropfende Flüssigkeitsmenge zu speichern.

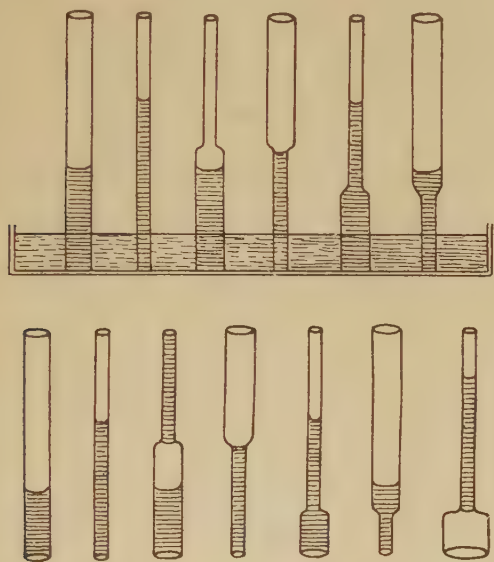


Fig. 943. Endzustände echter Capillaren
nach E. A. Mitscherlich.



Fig. 944. Endzustände in
einer gemischten Capillare
von K. Schultze.

Will man den Flüssigkeitsgehalt der einzelnen Schichten eines capillarsystemhaltigen Körpers bestimmen, so sind an der Unterseite des Körpers besonders zahlreiche Horizontalschichten zu nehmen, wobei darauf achtzugeben ist, daß deren Flüssigkeitsgehalt nicht hierdurch eine Verlagerung erfährt, wie das in S. 1525 beschrieben wurde. Die untersten Schnitte zeigen bei sehr vorgeschrittener Verdunstung weniger Flüssigkeit als die darüber liegenden, weil sie den Inhalt der unteren Meniscusarme enthalten, und es enthalten eventuell die anderen äußersten Randpartien weniger Flüssigkeit als die mittleren Partien.

Ganz abgesehen von der häufig großen Schwierigkeit, diese Horizontalschnitte richtig zu entnehmen, muß man sich auch die Frage vorlegen, unter welchen Voraussetzungen diese Methode brauchbare Resultate ergeben wird.

Bei der Bestimmung der Wasserkapazität eines Bodens werden ebenfalls solche Endzustände untersucht und so kommt es, daß *Pfeiffer* die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Wasserkapazität des Bodens dahin kennzeichnen muß, daß eine Übereinstimmung der Resultate verschiedener Forscher nicht vorhanden ist.

Teils wird die Bestimmung an gewachsenem Boden ausgeführt, teils nach *Schübler* durch Aufschlammung in Wasser und Aufgeben auf ein Filter, das nach Abtropfen des überschüssigen Wassers gewogen wird usw. Nach *Ramann*¹⁾, kann die Bestimmung der Wasserkapazität richtig nur an Boden in gewachsenem Zustand erfolgen; alle Laboratoriumsuntersuchungen sind ungenau, da der Boden nicht in natürlicher Lagerung zur Verwendung kommt.

Es liegt nun nahe, in sogenannten „großen und kleinen Wasserkapazitäten“ einen ähnlichen Zustand wie in dem oben genannten Endzustand zu erblicken. Nach *Ramann* ist die kleinste Wasserkapazität ein Maß der Wassermenge, welche vom Boden dauernd festgehalten wird und nicht in die Tiefe abfließt.

Die größte Wasserkapazität ist ein Maß für die Wassermenge, die der Boden in der Nähe von Grundwasser festzuhalten vermag. Russische Forscher unterscheiden ferner noch eine „minimale“ Wasserkapazität, als Maß für die Menge Wasser im Boden, bei der ein Übertritt von Korn zu Korn nicht mehr stattfindet.

Betrachtet man diese Definitionen vom Standpunkt der Capillarität, so ergibt sich, daß die Wassermenge der minimalen Kapazität sich nicht ändern kann, wenn das System ohne innere Verschiebung aus seiner Umgebung gelöst wird, also z. B. eine Probe des betreffenden Bodens ausgehoben wird. Denn da ein Übertritt von Korn zu Korn nicht mehr stattfindet (1), also die Meniscusarme der einzelnen Schichten keine Beziehungen zueinander haben, weil sie zu kurz sind, wie bei kugelähnlichen Teilchen, so wird keine Wasserbindung gestört, wenn dafür gesorgt ist, daß eine Verlagerung der Bestandteile nicht stattfindet. Die große Wasserkapazität aber besteht im wesentlichen aus der

¹⁾ *Ramann*: Bodenkunde. 1905. S. 244. *Pfeiffer*: Der Vegetationsversuch. 1918.

Menge des Capillarwassers im Vollaufstieg. Dieser Vollaufstieg findet aber bei genügender Höhe über dem Grundwasser sein Ende und setzt sich in Form von Meniscusarmen fort, d. h. der Wasserinhalt der Capillaren wird von da ab wesentlich geringer. In solchen Capillaraggregaten, wie es z. B. der Boden ist, kann aber zu dem Aufstiegsystem von unten her noch ein mit diesem nicht in Zusammenhang stehendes System treten, das sich im Füllzustand von oben her befindet (2). Man erkennt, daß auch die Definition für die kleine Wasserkapazität als dem Maß der Wassermenge, welche vom Boden dauernd festgehalten wird und nicht in die Tiefe abfließt, sowohl 1 wie 2 umfassen kann, daß aber alles auf die Schichthöhe der Proben, die untersucht wird, ankommt und auf die Art der Wasserzugabe, also auf die Vorgeschichte. *Zunker* bezeichnet Wasser im Zustand 1 als „Haftwasser“ und Wasser im Zustand 2 als „Senkwasser“. Die Verschiedenheit der Form der Bodenteilchen bringt in der Regel ein unübersehbares Capillarsystem zustande, doch trifft die Bestimmung der Wasserkapazitäten diese unerfaßbaren Sonderheiten vielfach genügend genau. Für andere Stoffe wird jedoch eine Messung und Darstellung capillarer Einzelheiten im oben genannten Sinne nötig und auch oft möglich sein, besonders solange es sich um gröbere Dispersionen handelt.

Systeme hoher Dispersität, wie z. B. das Agargel, zeigen deutlich Zustände, die als capillare Endzustände durch Verdunstung gedeutet werden können. Zylindrische Formen eines solchen Gels (mit halbkugelförmigen Enden), der langsamen Verdunstung ausgesetzt, zeigen, wenn man sie möglichst steil lagert, Flüssigkeitsansammlungen im unteren, jedoch nicht alleruntersten Ende des Zylinders. Der Zylinder lagert auf einer schräggestellten nicht zu scharf gespannten weitmaschigen Gazeunterlage, wobei das untere kugelförmige Ende des Zylinders möglichst freiliegen soll, also nicht als Stütze dienen darf. Man sorgt einerseits durch häufiges Drehen des Zylinders dafür, daß die Auflagestellen nicht am Verdunsten gehindert werden, andererseits, daß die Gaze nicht aussaugend wirkt. Der Quellungszustand verschiebt sich durchaus im Sinne der gemischten Capillare (Fig. 944). In einem noch nicht zu weit vorgeschrittenen Zustand kann man unter Umdrehen des Zylinders auch eine Umlagerung der Flüssigkeit in einen neuen Endzustand konstatieren. Bestimmungen des Wassergehaltes der einzelnen Zylinderabschnitte unter gleichzeitiger Notierung der Längen- und Dickenverhältnisse bestätigen die äußerlichen Befunde

Aus folgenden Angaben *Wollnys* erhält man einen Anhalt über die zu erwartende Anzahl Liter Wasser, die ein Boden

tropfbar flüssig und die er capillar festhalten kann. 1 m³ Quarzsand von

Korngröße	Capillar	tropfbar flüssig
1—2 mm	65 l	325 l
0.25—0.50 mm	95 l	300 l
0.11—0.17 mm	230 l	200 l
0.01—0.11 mm	350 l	120 l

8. Die Geschwindigkeit des capillaren Aufstieges.

In gleichmäßigen, zylindrischen oder prismatischen Capillaren aus Glas o. dgl. ist die Geschwindigkeit, mit der der Höchststand des capillaren Aufstieges erreicht wird, zu groß, um Messungen zuzulassen.

Doch kann man die Geschwindigkeit, mit der eine Flüssigkeit in solchen Capillaren dem Gleichgewichtszustand zustrebt, wenn man sie erheblich über die eigentliche Steighöhe emporgesaugt hat, nach *Bell* und *Cameron* mit Hilfe des *Poisseuilleschen* Gesetzes ermitteln¹⁾.

In der Zeiteinheit tritt nach diesen aus einer Capillare vom Radius r das Flüssigkeitsvolumen

$$V = \frac{\pi \cdot \eta}{8} \cdot \frac{r^4 H \rho}{l},$$

wobei H die Höhe der Flüssigkeitssäule ist, unter deren Druck die Flüssigkeit aus der Capillare austritt, ρ die Dichte der Flüssigkeit, l die Länge der Capillare. Handelt es sich um sehr enge Capillaren wie in Filtrierpapier, Tonplatten u. dgl., so kann man H als konstant annehmen, solange der Gleichgewichtspunkt noch genügend weit entfernt ist, ebenso kann r als konstant angesehen werden. Faßt man daher alle konstanten Werte der obigen Gleichung zusammen, so gilt folgende an Filtrierpapier und feiner Ackerkrume gut bestätigte Gleichung:

$$(l_2^2 - l_1^2) = k (t_2 - t_1).$$

Eine Umwandlung ergibt die Formel $h = K \cdot t^m$, in der h die Steighöhe, t die Zeit und K und m die Konstanten sind. *Ostwald*, der diese Formel an Filtrierpapier und Faserstoffen mit Lösungen und organischen Flüssigkeiten nachprüfte, fand für

¹⁾ *Freundlich*: Capillarchemie. 1922. S. 114 und 956; *Ostwald*: Koll.-Zeitschr. 2. Suppl. II. 20 (1908); *A. Ursprung*: Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. 41. 338 (1923); *Flor.* 1925; Festband *Göbel*. S. 566; *A. Mayer*: Landw. Jahrb. 1874. S. 760; *v. Klenze*: Landw. Jahrb. 1877. S. 96, ausgedehnte Untersuchungen über die Geschwindigkeit und die Hemmungen des capillaren Aufstieges in Böden. *Liesegang*: Dieses Handbuch III B. 129, über das Fließen im engsten Kapillarlumen.

K Werte zwischen 2.21 und 15.106, für den Exponenten m Werte zwischen 0.04 und 0.49, am häufigsten 0.3.

Es geht aus der Formel hervor, daß die Geschwindigkeit anfangs groß ist, gegen Ende aber sehr schnell abnimmt, und zwar derart, daß das Ende experimentell in den genannten Systemen schwer oder gar nicht erreicht wird. Die Steighöhe kann aus diesem Grunde nach *Wo. Ostwald* nicht als charakteristische Zahl für solche Systeme verwendet werden (s. S. 1522).

Dasselbe stellte *Hackett*¹⁾ für den Paraffinölaufstieg in Sand fest, der ein Jahr lang dauerte und dabei das Zwei- bis Dreifache des ersten Tages erreichte.

Bei Versuchen mit Wasser ist damit zu rechnen, daß sich im Lauf des Versuches Änderungen und Algenwachstum im ganzen System einstellen. Sind Dispersionen auseinanderliegender Größenordnungen zu prüfen, so tritt oft Entmischung, Absenkung und Schichtbildung ein.

Die obige Exponentialformel gilt auch für andere Lagen als für die senkrechte. Es ändern sich jedoch die Werte der Exponenten.

Einen großen Einfluß auf den Aufstieg hat die Viscosität der Flüssigkeit²⁾. Die Steigggeschwindigkeit ist direkt proportional der inneren Reibung, wie an den zahlreichen Resultaten *Goppelsroeders* und auch noch neuerdings an Glycerin und Dextrolösungen gezeigt wurde. Weiter hat aber auch die Reibung der Flüssigkeit an den Wänden des Materials eine hemmende Wirkung, die sich aber erst in sehr engen Capillaren deutlich zeigt. Die interessanten Zahlen *Atterbergs*³⁾ an Sanden seien hier angeführt:

Durchmesser in Millimeter	Normale Steighöhe in Millimeter	Steighöhe in den ersten 24 Stunden in Millimeter
2—5	25	22
1—2	65	54
0.2—0.5	131	115
0.1—0.2	246	214
0.05—0.1	428	307
0.02—0.05	1055	530
0.01—0.02	2000	1153
0.005—0.01	?	485
0.002—0.005	?	285
0.000—0.002	?	143
		55

¹⁾ *F. E. Hackett*: Transact. Faraday Soc. **17**. 260 (1923).

²⁾ *H. Schmidt*: Koll.-Zeitschr. **26**. 152 (1920).

³⁾ *Atterberg*: Landw. Vers.-Stat. **69**. 107 (1908); siehe auch *A. Meyer*: Landw. Jahrb. 1874. S. 760; *v. Klenze*: Landw. Jahrb. 1877. S. 96; siehe auch *Wollny*: nach *Mitscherlich*. 2. Aufl. S. 136.

Korngröße in Millimeter	Steighöhe nach		
	2 Tagen	1 Stunde	$\frac{1}{4}$ Stunde
0.171—0.25	22.8	14.2	11.0
0.114—0.171	25.0	15.0	11.2
0.071—0.114	45.3	27.5	17.5
0.01 —0.071	99.5	27.5	11.2

Wie bei allen capillarsystemhaltigen Medien entscheidet auch hier Zahl, Art und Lage der Capillaren, die der aufsteigenden Flüssigkeit dadurch Widerstände entgegensetzen, daß sie die glatte Capillarbahn unterbrechen, so daß die Flüssigkeit sie erst völlig oder zum Teil durch Ausfüllung überwinden muß, eine Operation, die gegen das Ende des Aufstieges durch das zunehmende Gewicht der anhängenden Flüssigkeitssäule beeinträchtigt wird. Es handelt sich also bei den Filtrierpapieren, Faserstoffen und Böden nicht um einen einheitlichen Prozeß, sondern um zahllose einzelne oft sich entgegengesetzte Prozesse, die nicht zu einfachen Gleichungen führen können (s. Abschnitt 7 b, „V-förmige Capillaren“).

Aus der Gleichung von *Poiseuille*, in der die Zähigkeit η vertreten ist

$$V = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\pi}{8} \cdot \frac{r^4}{l} p \cdot t,$$

gewinnt *Lukas*¹⁾ unter Einführung der Oberflächenspannung σ für eine vollkommene Benetzung, wenn die Messungen weit vom Gleichgewicht ausgeführt werden:

$$h^2 = \frac{\sigma}{\eta} \cdot \frac{r}{2} \cdot t;$$

für eine unvollkommene Benetzung mit dem Randwinkel ϑ :

$$h^2 = \frac{\sigma}{\mu} \cdot \frac{r}{2} \cdot \cos \vartheta \cdot t.$$

Die maximale Steighöhe ist

$$h_0 = \frac{2 \sigma}{r s} \text{ bzw. } h_0 = \frac{2 \sigma}{r s} \cos \vartheta.$$

9. Die Bestimmung der Porosität; die „innere“ und „äußere“ Oberfläche.

Die Porosität eines Stoffes wird gewöhnlich bestimmt, um seine Durchlässigkeit für Gase und Flüssigkeiten festzustellen. Man wünscht also die Menge zu erkennen, die von diesen in der

¹⁾ *R. Lukas*: Koll.-Zeitschr. **23**. 15 (1918); **21**. 105, 192 (1917).

Zeiteinheit durch den Stoff hindurchdringt, hat daher im wesentlichen die Zahl der durchgängigen Poren, den mehr oder weniger kanalförmigen Verlauf und die Beschaffenheit der Porenwände zu berücksichtigen¹⁾. Mit zunehmender Feinheit der Poren des Körpers als Filter, Membran usw. steigert sich die Schwierigkeit der Untersuchung bis in das vielbearbeitete Gebiet der Permeabilität organischer Membranen.

Für die Capillarität, besonders wenn sie als Adsorption sich z. B. durch Kondensation von Dämpfen betätigt, sind aber auch die nicht kanalförmigen und die blind endenden Poren (s. Fig. 923) ebenso wichtig, daher auch das Verhalten, das Flüssigkeiten verschiedener Oberflächenspannung im porösen Körper zeigen, wie weit sie ihn benetzen und durchdringen und wieweit eine Benetzung z. B. unter Druckänderung erzwungen werden kann. Hierzu sei auf die vorhergehenden Abschnitte und die ausführlichen Untersuchungen über das Kieselsäuregel durch *Zsigmondy* und seine Mitarbeiter, besonders *Anderson*, *Bachmann* und *Patrik*, ferner auf die Darstellung der Füllvorgänge nach *Schultze* verwiesen (s. Abschnitt 3 b). Man wird sich der Deutung der Resultate der ersteren nicht anschließen können, weil sie zugunsten der Rechnung bewußt die Form der Capillaren vernachlässigen und diese als echte Capillaren betrachten, während doch gerade alle jene beobachteten Sondererscheinungen, wie die Wässerung und die Bewegung der Gasblasen, nur unter dem Gesichtspunkt der gemischten Capillaren zu verstehen sind.

¹⁾ Siehe die Durchblasmethode und die Eichung von Filtern nach *Bechhold*: Dieses Handbuch. III, B; Kolloide in Biologie und Medizin. S. 108 (1922). *A. Einstein* und *A. Mühsam* (Deutsche med. Wochenschr. 1923. S. 1012 und, Gesundh.-Ing. 46. 440 [1923]) geben folgende Methode an, die hier von besonderem Interesse ist: Erfüllt eine Flüssigkeit die Poren eines Filters aus Kieselgur, Porzellanerde, Kohle, Asbest, Filz, Schwamm usw., so ist die Kraft, die ein Luftstrom braucht,

um die Capillarkraft der Flüssigkeit zu überwinden, $p = \frac{2\sigma}{r}$, wenn σ die Capillarkonstante und r der Radius des Kreises ist. Bei engen Poren wählt man, um nur geringen Überdruck nötig zu haben, Äther, in jedem Fall aber eine gut benetzende Flüssigkeit, für feinste Poren flüssige Kohlensäure. Man senkt das zu prüfende Filter in die betreffende Flüssigkeit und beobachtet, bei welchem Druck die ersten Luftblasen (die weiteste Pore) passieren und aufsteigen. Ist bei 1 Atm. Überdruck p angenähert gleich 10^6 und bei Äther $\sigma = 18$, so ist $2r = \frac{4\sigma}{p} = 0.72 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$,

d. h. der Durchmesser der weitesten Pore war 0.7μ . Bei 0.01μ beträgt der notwendige Überdruck bereits 72 Atm., weswegen man hierfür Kohlensäure nimmt, dessen σ etwa 1 beträgt. Auch bei dieser Berechnung ist ein kreisrunder Querschnitt vorausgesetzt, was den Wert der Methode in capillarer Beziehung beeinträchtigt. Über die Abhängigkeit der Filtrationsgeschwindigkeit siehe auch *Simon* und *Neth*: Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 163. 221 (1927). Nach *Keilhack* (Lehrbuch für Grundwasser und Quellenkunde) hängt die „Capillarität“ des Bodens ab von der Feinheit des Kornes, der Dichtigkeit der Bodenmasse, der Adhäsion der Bodenteilchen und dem Feuchtigkeitsgehalt; siehe aber *H. Wolff*: Farbenztg. 32. 1667 (1927), Einfluß der Teilchenform auf das Volumen.

Poröse Körper enthalten verhältnismäßig viel echte Capillaren, wenn ihre Porosität der gleichmäßig aufweitenden Kraft von Gasentwicklungen zu verdanken ist.

Will man den Gesamthohlraum eines porösen Stoffes kennenlernen, um eventuell eine Berechnung der Gesamtoberfläche der Porenwandungen machen zu können, so sucht man mitunter die Porosität des Stoffes dadurch zu messen, daß man eine Flüssigkeit in die Hohlräume eindringen läßt und den Betrag gewichtsmäßig bestimmt. Man muß in diesem Falle gewiß sein, daß eine totale¹⁾ Benetzung stattfindet, und daß beim Herausheben aus der Flüssigkeit kein Abtropfen aus den Capillaren auftritt. Gewöhnlich aber geht man so vor, daß man zunächst das scheinbare spezifische Gewicht bestimmt, indem man im Pyknometer nur die größten Hohlräume sich mit einer Flüssigkeit, z. B. Quecksilber, füllen läßt. Dann bestimmt man noch das wahre spezifische Gewicht des aufs feinste zerkleinerten Stoffes mit einer gut benetzenden Flüssigkeit, z. B. Wasser.

Im folgenden sei eine solche Porositätsbestimmung ausführlich angegeben, die für die Zwecke der Adsorption brauchbare Werte gibt.

Bestimmung der Porosität nach Herbst²⁾.

a gr (0.5 bis 1 *gr*) des porösen, gekörnten, pulverförmigen oder staubförmigen Materials werden im Glasgefäß *A* abgewogen und mit Hilfe von Federn am Schliff *E* wieder befestigt (Fig. 945). „Der Hahn *C* wird geschlossen. Nun wird das Glasgefäß *A* auf einem bestimmten Druck, der am Manometer abzulesen ist und der sich nach dem angewandten Material richtet, evakuiert.“ (An den Zweiweghahn *P* ist eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen.) „Aldann wird Hahn *I* geschlossen und das Gefäß *D* mit Quecksilber gefüllt, dann wird Hahn *C* geöffnet. Das Quecksilber strömt in das evakuierte Gefäß *A* ein, das Prüfgut kann dabei dem Quecksilber nicht ausweichen, weil das Quecksilber nach innen drängt, das Prüfgut wird infolgedessen vom Quecksilber vollständig eingehüllt. Nachdem das Einstromen des Quecksilbers zu Ende ist, wird Hahn *C* wieder zugemacht, das Gefäß beim Schliff *C* abgenommen und das überschüssige Quecksilber aus

¹⁾ Ruff (Koll.-Zeitschr. **38**. 314 [1926]) findet, daß bereits Toluol und besonders Xylol in die feinsten Porenräume der Adsorptionskohlen nicht völlig einzudringen vermögen, so daß auf diese Weise ein „scheinbar“ niedrigeres, wahres spezifisches Gewicht vorgetäuscht wird; siehe Abschnitt 2 Porenformen nach Washburn (Fig. 923).

²⁾ H. Herbst: Chem.-Ztg. **50**. 49 (1926); Koll.-Zeitschr. **38**. 314 (1926); Kolloidchem. Beih. 1925. S. 28; Biochem. Zeitschr. **115**. 211 (1921).

dem Gefäß *D* herausgenommen. Alsdann wird das Gefäß, das nunmehr mit Quecksilber und Prüfgut gefüllt ist, gewogen, das Gewicht sei g_2 . Das Gefäß wird geöffnet und das Prüfgut und Quecksilber entfernt. Alsdann wird das Gefäß erneut mit reinem Quecksilber bis zum Hahn *I* und *C* gefüllt, gewogen, das Gewicht sei g_1 . Mit dieser Wägung ist das Gefäß ein für allemal geeicht.“

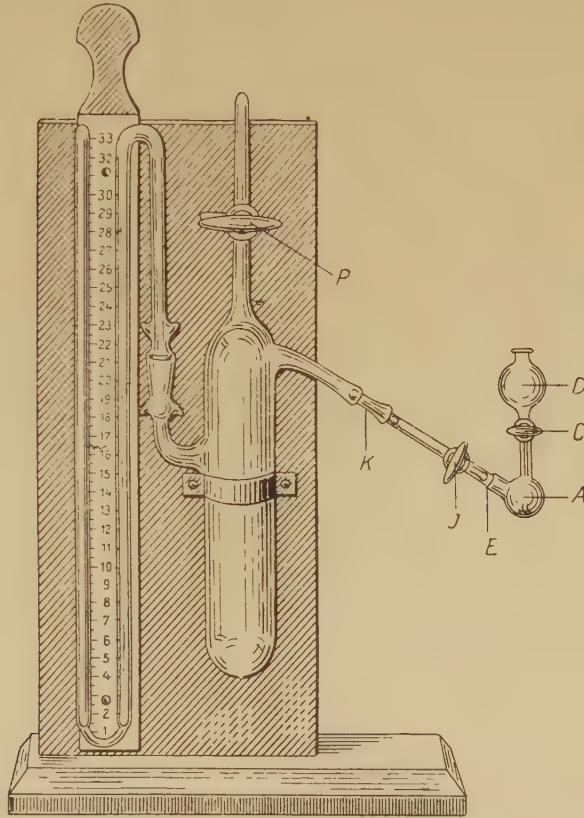


Fig. 945. Apparat zur Bestimmung des scheinbaren spezifischen Gewichtes und der Porosität von porösen Materialien von *H. Herbst*.

Das scheinbare spezifische Gewicht s berechnet sich dann als

$$s = \frac{13.546 \cdot a}{g_1 - g_2 + a};$$

die Porosität P :

$$P = \frac{100 \cdot (d - s)}{d}$$

(% Poren in 1 cm^3); d = wahres spezifisches Gewicht.

Zur Bestimmung des wahren spezifischen Gewichtes d muß das Material auf das feinste gepulvert werden, um möglichst vollkommenes Eindringen der erfüllenden Flüssigkeit zu ermöglichen. *Herbst*, der besonders aktive Kohle untersucht hat, rät hierfür zur Verwendung von Wasser oder eines möglichst kleinmolekularen organischen Mittels.

Die Porositätsbestimmung sagt nichts aus über die Form der Poren, sie hat aber auch keinen Zusammenhang mit der Adsorptionsleistung, wie *Herbst* wenigstens für Holzkohle zeigte, aber die Adsorptionsgeschwindigkeit (in technischem Sinne) ist direkt proportional der Porosität.

Die Porosität von Filtrierpapier entscheidet weitgehend über die Zeitdauer des Aufstieges in ihm (s. d.). Man mißt sie, indem man die Filtriergeschwindigkeit einer bestimmten Wassermenge unter gleichen Umständen bestimmt.

Bei Sanden u. dgl. muß die Korngröße¹⁾ bestimmt werden, wie das in der Bodenkunde üblich ist, die Korngestalt kann in sehr vielen Fällen als Kugel betrachtet werden (s. Abschnitt 8, über Steigzeit). Besonders beachtenswert ist hier die Lage des Kornes und die einflußreiche Luftadsorption.

Innere und äußere Oberfläche. Man unterscheidet häufig zwischen „innerer“ und „äußerer“ Oberfläche eines porösen Materials, weil in solchen Fällen durch einen ausschlaggebenden Faktor eine Art Grenze gezogen ist, so daß die inneren Capillarsysteme des Materials nicht an den Vorgängen an den Außenwandungen teilnehmen. Vielfach werden hierfür einfache Größenunterschiede²⁾ verantwortlich zu machen sein. In diesem Falle sind also, wenn dies nicht schon optisch erkennbar ist, etwa nach Art der Ultrafiltration die nach außen mündenden Öffnungen der inneren Capillarsysteme als zu „eng“ zu erkennen, ohne daß damit Näheres über die tiefer folgenden Querschnitte, also des inneren Hohlraumes, ausgesagt wird.

Im anderen Falle differenziert sich die „innere“ von der „äußeren“ Oberfläche, wie bereits oben gesagt, durch die verschiedenen Grade der Benetzung unter Zuhilfenahme der Randwinkel- und Oberflächenspannungsbestimmung.

An der „inneren“ Oberfläche poröser Körper findet, wenn man sie in einen mit Dämpfen gesättigten oder ungesättigten Raum bringt, Kondensation der Dämpfe statt. Es dürfte hierbei nicht zweifelhaft sein, daß wenn in diesen Kondensationsschichten

¹⁾ Nach dem Spülverfahren von *Schöne-Kopceky* oder dem Absetzverfahren von *Atterberg* (Modifikationen von *Sven Odén*, *Wiegner*, *Zunker*).

²⁾ Siehe hierzu die Tafeln in *Zsigmondy Kolloidchemie* I. S. 14. (1925) und S. 43.

die Oberflächenspannung zur Geltung gelangt, sich an den Stellen der kleinsten Krümmungsradien Flüssigkeitsansammlungen bilden können.

Bei positiv verlaufenden Füllvorgängen ist Benetzbarkeit in ebener Fläche natürlich vorhanden, geeignete offene Capillaren vermitteln den Eintritt der Flüssigkeit und die folgenden Querschnitte zeigen wenigstens eine ununterbrochene Krümmung.

Ist die Benetzbarkeit in der Fläche, jedoch nicht am gekrümmten Stoff vorhanden, so haben bereits die äußeren Capillarsysteme Formen, die die Benetzung durch Querschnittsform oder Lage oder beides hindern.

Die Benetzung von Tonkrümeln durch Wasser führt bekanntlich zu deren völligen Zerfall, während Toluol und andere Flüssigkeiten dies nicht vermögen, weil in ihnen der Ton nicht quillt, d. h. ein tieferes Eindringen nicht stattfindet. Ebenso findet in den *Pukall*schen Trocknungsversuchen an Ton und im *Bechhold*schen Phänomen die Wanderung der Flüssigkeiten, gemäß der Oberflächenspannung, einen Ausdruck für die Anordnung und Formen der inneren Capillarsysteme. Wenn man nun, wie hierbei, reine Flüssigkeiten oder Lösungen im porösen Körper wandern, verdunsten und auswittern läßt, so ist vor allem auf die Anordnung der den Körper umgebenden Gefäßwände und besonders der Unterlage, auf der er ruht, zu achten. Teils vermindern sie den Verdunstungseffekt, teils bilden sie neue Capillarsysteme an den Berührungsstellen.

*Freundlich*¹⁾, der die meisten bisher untersuchten Adsorbentien als feste Schäume bezeichnet, sagt, daß es nicht die äußerlich sichtbare Oberfläche ist, die meist als Adsorptionsfläche in Frage kommt, sondern vor allem die *i n n e r e O b e r f l ä c h e*. Es ist noch nicht klar, ob ein Zerpulvern des Adsorbens die adsorbierende Oberfläche vergrößert. Dies wäre z. B. nicht der Fall, wenn Teilchen eines Absorbens ohne innere Oberfläche aufgeteilt würden. Wenn aber auch die vorhandene innere wirksame Oberfläche zur äußeren Oberfläche wird, so macht dies für die Adsorptionsoberfläche nichts aus. Daher resultieren auch nach *Freundlich* die einigermaßen widerspruchsvollen Messungen verschiedener Untersucher. (Man gelangt hierbei zu zwei Größen, nämlich dem spezifischen Adsorptionsvermögen, d. h. die pro Quadratcentimeter adsorbierte Menge, dann zur spezifischen Oberflächengröße, d. h. der Oberflächengröße pro Gramm Adsorbens.)

Die innere Oberfläche der Adsorptionskohle zeigt sich wohl erst in ihrer wahren Ausdehnung, wenn man die Bestimmung

¹⁾ *Freundlich*: l. c. S. 178; *Berl* und *Pfannmüller*: Koll.-Zeitschr. **34**. 328 (1924); siehe besonders *Katz*: Erg. d. exakten Naturwiss. **3**. (1924).

der Ultraporosität nach *Herbst*¹⁾ durchführt. Dieser verwendet Wasserstoff, da alle anderen Gase eine verschiedene Adsorption zeigen. Wasserstoff als kleinst molekulares Gas vermag am besten durch engste Capillaren und Capillarrißchen an möglichst alle vorhandenen „aktiven“ Kohlenstoffatome heranzutreten. Der „Ultraporositätsabfall“ gibt an, um wieviel Prozent die Adsorption zweier Gase (*A*, *B*) an Kohle differiert:

$$U = \frac{(A-B) \cdot 100}{B}$$

Eine Aufteilung eines Stoffes mit innerer Oberfläche ist für die Vergrößerung der Oberfläche fest-flüssig zweifellos günstig, eine ganze Reihe Hemmungen der Verdrängung und Benetzung (s. Porositätsbestimmung) werden dadurch beseitigt. Man hat daher auf die Kennzeichnung der Korngröße sorgfältig achtzugeben. Für die Schwimmverfahren ist nach *Vageler*²⁾ Mahlung der Teilchen bis an die Grenze der Kolloidalität und eine möglichst differentielle Mahlung von Erz und Gangart anzustreben, um möglichst große Unterschiede im Verhalten beider zu erzielen.

Die Umwandlung amorpher Substanzen in ihre kristalline Modifikation bringt eine starke Änderung, gewöhnlich Minderung der Oberflächenerscheinungen mit sich. Sie kann ebenfalls als Reduktion der Oberflächenausdehnung und damit der Capillarsysteme angesehen werden.

Die Begünstigung der Benetzungs- und Verdrängungserscheinungen durch vermehrte Dispergierung der Teilchen geht Hand in Hand mit der Zunahme der Wasserbindung, der Quellung und schließlich auch der Löslichkeit.

10. Bestimmung der Benetzungswärme.

Bringt man einen dispersen Stoff in eine Flüssigkeit, in der er sich nicht auflöst und mit der er auch nicht chemisch reagiert, so tritt die sogenannten Benetzungswärme auf. Sie ist vielfach gemessen worden³⁾, und zwar besonders um daraus die Oberfläche des betreffenden Stoffes zu errechnen. Die Bestimmung, die mit

¹⁾ Kolloidchem. Beih. **21**. 25 (1925); Biochem. Zeitschr. **115**. 209 (1921); **118**. 103.

²⁾ *Vageler*: Schwimmaufbereitung der Erze. 1921. S. 38 ff.

³⁾ *Patrick und Grimm*: Journ. Amer. Chem. Soc. **43**. 2144 (1922); Ref. Koll.-Zeitschr. **32**. 359 (1923); *Mitscherlich*: Landw. Jahrb. **30**. 402 (1901); **31**. 577 (1902); Journ. f. Landw. **1900**. S. 71; *Freundlich*: Capillarchemie. 2. Aufl. S. 226; *G. Schwalbe*: Ann. d. Phys. (4.) **16**. 32 (1905); *Kuhn*: Koll.-Zeitschr. **35**. 276 (1924), Literaturangaben und Besprechung; *L. Gurwitsch*: Koll.-Zeitschr. **32**. 80 (1923); **33**. 247 (1926); siehe Literatur bei *Bachmann und Brieger*: Koll.-Zeitschr. **36**. 142, Erg.-Bd. (1925); *Herbst*: Koll.-Zeitschr. **33**. 319; *Honig*: Kolloidchem. Beih. **22** (1926) Parallele zur Adsorption an Holzkohle; *Ostwald-Luther*: l. c. Kalorimetrie.

einem Eis calorimeter ausgeführt wird, verlangt zunächst eine völlige Trockenheit des dispersen Stoffes. Diese Forderung stößt aber auf Schwierigkeiten, wenn Kolloide im Stoff vorhanden sind, da diese irreversible Änderungen durch solche Trocknung erleiden können. Es ist auch noch nicht entschieden, bis zu welchem Grade eine solche Trocknung durchgeführt werden muß, auch nicht für den Fall, wenn nicht Wasser, sondern eine organische Flüssigkeit zur Benetzung verwendet werden soll. Zwar hat *Mitscherlich* durch ein besonderes Trocknungsverfahren an Boden und Stärke eine gewisse Grundlage geschaffen, doch sind die Schlüsse auf die Größe der Oberfläche theoretisch noch keineswegs geklärt.

Die Benetzungswärme ist der Oberfläche im allgemeinen proportional, doch ist es oft nicht festzustellen, ob eine Flüssigkeit den dispersen Stoff tatsächlich völlig benetzt. Auch ist die chemische Natur der Stoffe einflußreich. Denn ungesättigte Verbindungen im Benetzungsmittel, wie auch chemische Aktivität des dispersen Stoffes können die Calorienzahl erheblich steigern.

Je kleiner die Dispersität eines Stoffes ist, desto größer wird die Zuverlässigkeit des Rückschlusses von der entwickelten Calorienzahl auf die Oberfläche. Es sind offenbar auch für die Bestimmung der Benetzungswärme noch alle die Schwierigkeiten zu überwinden, die der Bestimmung der Benetzung selbst entgegenstehen.

Bachmann und *Brieger*¹⁾ haben eine Apparatur zusammengestellt, die besonders geeignet ist, die oft sehr geringen Wärmemengen, die durch die Benetzung feiner Pulver sich entwickeln, zu messen.

Fig. 946 zeigt ein Devargefaß, in das mit Hilfe eines dreimal durchbohrten Korkstopfens ein Widerstandsthermometer *WT* eingebaut ist; ein Pulvereinlaßgefäß *FV* enthält die Einwage des Pulvers (z. B. 20 g Kupferpulver) in seiner unteren, etwas erweiterten Hälfte. Durch sein Lumen hindurch geht ein oben heraussehender Glasstab, der sich am untersten Ende des Einlaßgefäßes kugelig erweitert und sich mit Schliff der Innenwandung des Gefäßes als Verschuß anpaßt. Wird dieser Glasstab von oben her nach unten gestoßen, so fällt das Pulver in die im Devargefaß befindliche Flüssigkeit, wobei sich die Benetzungswärme entwickelt. Die Flüssigkeitsmenge beträgt 200 cm³. Das Rührwerk bewegt

¹⁾ *Bachmann* und *Brieger*: Koll.-Zeitschr. **36**, 142, Erg.-Bd. (1925); *Patrick* und *Grimm* (Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2144 [1922]) stellen sich die angetrocknete Gallerte eines Kieselsäuregels als ein Haufwerk von Si O₂-Teilchen vor, die mit Wasserhüllen, von großer Oberflächenspannung umgeben sind. Beim Ausfüllen der porösen Oberfläche verschwinden diese inneren Wasseroberflächen, wodurch die beobachtete Temperaturerhöhung zustande kommt. Eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit legt sich direkt auf die innere Wasserhüllenoberfläche, deren Oberflächenspannung hierbei abnimmt. Siehe hierzu Abschnitt 3 a, Fig. 926, 927.

sich nur langsam, um keine in Betracht kommenden Wärmemengen zu erzeugen. Beobachtung einer Vor- und einer Nachperiode sind in dieser Hinsicht wichtig.

Das Widerstandsthermometer (Beckmannthermometer und Thermoelement erwiesen sich als nicht geeignet) besteht aus einer Spule von fünf Glasstäben und zwei Glasringen, von denen erstere mit einem 0.1 mm dicken Eisendraht von 100 Ohm Widerstand bewickelt und mit Wasserglas befestigt sind. Hieran angeschlossen befindet sich eine Wheatstonesche Brücke und ein Spiegelgalvanometer.

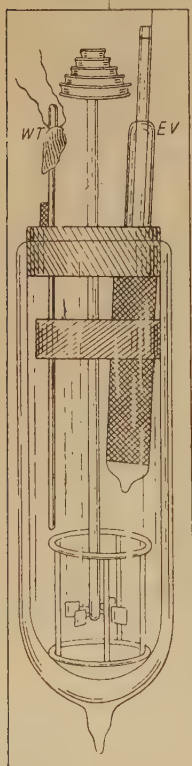


Fig. 946.
Apparat zur Bestimmung der Benetzungswärme von *Bachmann* und *Brieger*.
WT = Widerstandsthermometer;
EV = Pulvereinlaßgefäß.

Zur Eichung des Widerstandsthermometers wird dies in ein Glasgefäß mit Benzol getaucht, das durch einen darin ausgespannten Heizdraht unter Verwendung eines Rührers langsam erwärmt wird. Die Temperatur wird durch ein Beckmannthermometer gemessen, und zwar gestalteten *Bachmann* und *Brieger* die Eichung der halbkreisförmigen Skala so, daß 1 m der Skala 1° , $10 \text{ cm } \frac{1}{10}^{\circ}$ und $1 \text{ mm } \frac{1}{1000}^{\circ}$ Temperaturdifferenz bedeutete.

Zur Wahrung der Temperaturkonstanz wird das Devargefäß völlig mit Zellstoffwatte umwickelt und in ein größeres Glasgefäß eingetaucht. Der Versuch beginnt erst, nachdem eine Temperaturgleichheit von Flüssigkeit und Pulver eingetreten ist, z. B. nach 24 Stunden.

Nach Eintragung der Temperaturen in das Koordinatensystem ist zu beachten, daß der gleichmäßige Anstieg der Vor- und Nachperiode von der Hauptperiode in Abzug gebracht werden muß.

11. Zur Bestimmung der Verdunstung.

Die Verdunstung aus capillaren Systemen wird im allgemeinen durch Wägung verfolgt. In sackförmigen Capillaren kann man dies jedoch durch direkte Beobachtung des Meniscus und der Meniscusarme ersetzen. Während man den Meniscus durch Markierung oder Ablesen an einer dahinter befestigten Skala fixieren kann, ist dies für die Meniscusarme nicht möglich, da sie mehr oder weniger ihre Gestalt verändern können und sich auch oft nur mittels erheblicher Vergrößerung erkennen lassen. Je nach der Gestalt des Capillarlumens werden in den verschiedenen

Verdunstungsabschnitten Skizzen der Formen der Meniscusarme mit Längen- und Tiefenangaben gemacht werden müssen.

Für gemischte Capillaren ist die Lage zur Horizontalen von größter Wichtigkeit, dagegen scheint sie für echte Capillaren ganz bedeutungslos zu sein. Die Meniscusarme ändern gewöhnlich bei jeder Änderung der Lage ihre Form erheblich, und wenn die Capillaröffnung sich abwärts neigt, schwellen sie auf Kosten der Vollfüllung an, so daß diese durch aufsteigende Luftblasen unterteilt wird, die Flüssigkeitsoberfläche der Öffnung näher gebracht wird, wodurch die Verdunstungsgröße ansteigt.

Es wurde gefunden¹⁾, daß die Verdunstung aus echten und gemischten Capillaren sehr weitgehend dem Verlauf von Parabeln entspricht, solange es sich um zylindrische bzw. prismatische Formen handelt. Infolge der Meniscusarmausbildung übersteigt jedoch die Verdunstungsgröße der gemischten Capillaren die der echten Capillaren, und zwar häufig um ein Vielfaches. Für echte Capillaren ergab sich: die lineare Verdunstung ist unabhängig vom Querschnitt, die verdunstete Menge ist für verschiedene echte Capillaren im gleichen Zeitpunkt proportional dem Querschnitt bzw. in der gleichen Capillare verhalten sich die verdunsteten Mengen wie die Quadratwurzeln aus den zugehörigen Zeiten.

Diese einfachen Gesetzmäßigkeiten, die auch für leichte flüchtige Flüssigkeiten zutreffen, gestatten einen ausgiebigen Gebrauch der leicht herstellbaren echten Capillaren als Vergleichscapillaren zu machen, um beim Ansetzen längerwährender Versuchsreihen die noch ganz unbekannte Tragweite barometrischer und hygrometrischer Einflüsse auf capillare Systeme auszugleichen oder wenigstens zu erkennen. In jedem Fall ist es jedoch durchaus anzuraten, auch in geschützten, gleichmäßig temperierten Räumen für solche Versuche entsprechende thermo-, hygro- und barometrische Messungen vorzunehmen.

Die im folgenden erwähnten Arbeiten beziehen sich fast nur auf Flüssigkeiten, deren Oberflächen hart an der Körperoberfläche liegen, worauf wohl einige Unstimmigkeiten mit den soeben erwähnten Untersuchungen zurückzuführen sind.

Aus den Untersuchungen besonders von *Walter*²⁾, der die Verdunstung durch Wägung an angefeuchtetem Papier und von

¹⁾ *Schultze*: Abh. 2 und 5.

²⁾ *H. Walter*: Zeitschr. f. Bot. **13**, 1 (1925). Gewisse Schwierigkeiten, die nach diesem Autor bei Wägungen durch das Auf- und Nieder der Waagschalen entstehen, lassen sich vielleicht durch die automatische Waage nach *Abderhalden* (dieses Handbuch. 1915), VIII, S. 489) vermindern. *O. Renner*: Flora. **100**, 454 (1909/10). Wichtige Bemerkungen finden sich hier auch über die Verdunstungstheorie der Spaltöffnungen, die dieser als sich nach innen erweiternde und wieder verengende Capillarräume darstellt und für die er Kurven der Diffusionskapazität gibt. Siehe auch *Schultze*: Abh. 5.

Wasser erfüllten Blechkästchen bestimmte, ist zu entnehmen, daß ein enges Nebeneinanderliegen mehrerer verdunstender Oberflächen die Verdunstung erheblich hemmt: „Je länger die Berührungslinie der beiden Teilflächen zur Größe oder zum Gesamtumfang der Fläche ist, desto mehr wird die Verdunstung durch Zusammenlegung verringert.“ Diese Erkenntnis muß man einerseits bei der Aufstellung von Serien einzelner Capillaren, andererseits bei Rückschlüssen von deren Verhalten auf das von porösen Körpern beachten, wenn man z. B. aus der Verdunstungsgröße die Oberfläche errechnen will. Dies ist nur zulässig, wenn die Capillarquerschnitte und damit die Größe der Meniscusarmoberfläche erkennbar ist. Man darf aber nicht, wie *Zsigmondy* und seine Schüler, den Querschnitt einfachheitshalber als kreisrund ansehen (s. Abschnitt 6 d).

In ruhiger Luft können Flüssigkeiten Gefäße so weit erfüllen, daß sie Kuppen ausbilden. Es gilt dann für kreisrunde Flächen das *Stefansche* Gesetz, nach dem die Verdunstung dem Radius proportional ist:

$$M = 4 \text{ kr} \log \frac{P - p_2}{P - p_1},$$

wobei M die in der Zeiteinheit verdunstete Wassermenge, P der Luftdruck, p_1 und p_2 die Dampfspannungen an der Oberfläche und in der umgebenden Luft sind

In bewegter Luft ist Kuppenbildung nicht möglich. Es hat sich aber gezeigt, daß im geschlossenen Raum „die Luft stets soweit bewegt ist, daß die Gesetzmäßigkeit für bewegte Luft bereits Anwendung findet“. Infolgedessen sind die Abweichungen vom *Stefanschen* Gesetz gewöhnlich sehr groß (häufig bis 50% Zunahme). Es besteht also im allgemeinen bei Flüssigkeiten, die keine wesentlich höhere Dampfspannung als das Wasser zeigen, nicht die Notwendigkeit, ein großes Gewicht auf diesen Faktor zu legen, was umso wichtiger ist, als man beim Ausmessen und Beobachten dem betreffenden Untersuchungsmaterial sehr nahekommen muß und so fortgesetzte Luftbewegung erzeugt.

*E. A. Fischer*¹⁾ erkennt als die die Wasserverdunstung beeinflussenden Faktoren: die Diffusion des Wasserdampfes durch die Luft, die Luftbewegungen, die Temperaturverschiedenheiten an den verschiedenen Teilen des zu trocknenden Stoffes und die Temperaturerniedrigungen, die durch die Verdunstung selbst entstehen, ganz besonders aber den Charakter des trocknenden Körpers selbst, so besonders die Art der Flüssigkeitsbewegung in seinem Capillarsystem.

¹⁾ *E. A. Fischer*: Journ. of agricult. Science. 17. 407 (1927).

Die Temperaturerniedrigungen, die durch die Verdunstung an verschiedenen Teilen des vertrocknenden Stoffes entstehen, hängen mit der verschiedenen Flüssigkeitsverteilung im Capillarsystem zusammen, die durch die capillaren Endzustände (s. Abschnitt 7 e) bewirkt werden. Ihr Auftreten kann also zur Erkenntnis des Systems dienen. Bei Glascapillaren konnte verschiedene Wandstärke, die zu verschieden großer Aufnahme der Temperaturunterschiede dienen sollte, keine Steigerung bzw. Minderung der Verdunstungsgröße erkennen lassen.

Bemerkenswert ist der Befund von *Walter* über die Wichtigkeit der Lage ungleichmäßig dimensionierter Körper. (Er untersuchte angefeuchtete Pappstücke, die sich sonst Laubblättern sehr ähnlich verhielten.) In senkrechter Verdunstungslage ist ihre Verdunstung erheblich stärker als in wagrechter. Dies scheint die Erfahrungen über den Einfluß der Meniscusarme zu bestätigen. Bei solchen Untersuchungen ist es jedoch angebracht, ein Zerschneiden oder Zerlegen (s. Abschnitt 7 b) des betreffenden Körpers im Sinne der capillaren Endzustände vorzunehmen, die erhaltenen Teile gesondert zur Wägung zu bringen. Es ergibt sich dadurch wie weit die Flüssigkeit das capillare System voll und wie weit sie es als Meniscusarme erfüllt.

Wie bereits in den vorausgehenden Abschnitten verschiedentlich betont wurde, ist es für das Verhalten der Capillarflüssigkeit sehr wichtig, in welchem Verhältnis zu seinem *S t ü t z p u n k t*¹⁾ sich der zu untersuchende Körper befindet. Ruht er auf einer Unterlage, so wird diese nur dann für Verdunstungszwecke brauchbar sein, wenn sie grobmaschig und für die Capillarflüssigkeit möglichst unbenetzbar ist, so daß eine ungehemmte Diffusion durch die Luft allseitig stattfinden kann und an den Berührungsstellen mit der Unterlage keine neuen Capillarsysteme entstehen können. Unter Umständen ist auch das Aufhängen zu empfehlen. Agar, Gelatine u. dgl. kann man durch Einbringen des knopfartig zusammengepreßten Endes eines Glasstabes in eine hängende Lage bringen.

Zur Erkennung fortgeschrittener Verdunstungszustände kann die *A u s w i t t e r u n g* von Salzen dienen. Füllt man ein Capillarsystem mit einer Salzlösung, z. B. einer 5%igen KCl-Lösung, so scheidet sich beim Verdunsten das Salz an den äußersten Flüssigkeitsenden aus, und zwar derart, daß allmählich der *g a n z e* *S a l z g e h a l t* sich an die ersten Kristalle anschließt. Dieser

¹⁾ *Hatschek*: Koll.-Zeitschr. **35**. 67 (1924), hier auch wichtige Untersuchungen über die Schrumpfungen von Gelatine beim Eintrocknen, die besonderen Formen, die sich durch das verschieden schnelle Festwerden der Außenwandungen ergeben und über die Innenschrumpfung.

Effekt, der als *Bechhold'schen* Phänomen¹⁾ bekannt ist, findet seine Deutung in der *Pukall'schen* Erkenntnis, daß poröse Körper von innen nach außen und nicht von außen nach innen austrocknen. Auch hier findet sich eine Scheidung der offenen und gemischten Capillaren von den echten. Letztere nämlich gehorchen nicht diesem Gesetz, sie hinterlassen vielmehr keine Kristalle im Beginn der Verdunstung, sie ziehen vielmehr das gesamte Salz unter Konzentrierung mit sich in das Innere des Capillarsystems²⁾.

Wichtig ist ferner, daß die *Auswitterung* gehindert wird, wenn den Salzen kolloide Lösungen, wie Leim und Gelatine, zugesetzt werden. In diesem Falle findet sich bei Austrocknung des Körpers das Salz gleichmäßig in ihm verteilt vor.

¹⁾ *Bechhold*: Koll.-Zeitschr. **27**. 229 (1920); *Kraus*: Koll.-Zeitschr. **23**. 161 (1921); s. a. *Puchner*: Koll.-Zsch. **20**, 209 (1917).

²⁾ *Schultze*: Abh. 9. Formelmäßige Darstellung der Wasser- und Salzwanderung.

Methoden zur Messung der Oberflächenspannung.

Von A. Gyemant, Berlin.

(Mit 22 Abbildungen.)

EINLEITUNG.

Die Messung der Oberflächenspannung geschieht auf Grund der Tatsache, daß die freien Oberflächen von Flüssigkeiten stets durch Gleichungen festgelegt sind, welche als Parameter die Oberflächenspannung enthalten. Kennt man diese Gleichungen und mißt darin vorkommende Größen, wie etwa Krümmungsradius, Flüssigkeitshöhe, Druck usw., so läßt sich die Oberflächenspannung aus diesen Gleichungen berechnen. Jeder Methode müßte also eine genaue mathematische Theorie vorausgehen, welche die Oberflächenkoordinaten als Funktion aller bestimmenden Größen angibt. Auf diese theoretischen Überlegungen gehen wir im folgenden grundsätzlich nicht ein, da sie uns zu weit führen würden. Wir werden uns stets mit einigen Andeutungen und der Angabe der Endresultate jener Rechnungen begnügen. Bezüglich weiterer Rechnungen sei auf andere Darstellungen verwiesen¹⁾. Nach Vorausschickung der Formeln, die für die jeweilige Methode in Frage kommen, sollen stets einige typische Ausführungsformen derselben beschrieben werden.

I. Steighöhenmethode.

Das Prinzip der Methode besteht darin, daß die Flüssigkeiten in offenen Capillaren stets ein höheres Niveau einnehmen, als in damit kommunizierenden offenen Gefäßen (Fig. 947). Ist der

¹⁾ R. Weber: Capillarität in Bd. I, 2 von Weber-Gans: Repertorium der Physik. Leipzig 1916; A. Gyemant: Capillarität in Geiger-Scheel: Handbuch der Physik. 7. Berlin 1927; G. Bakker: Capillarität und Oberflächenspannung in Wien-Harms: Handbuch der Experimentalphysik. Leipzig 1928.

Niveauunterschied h , wobei h von der Kuppe der Halbkugel in der Capillare gemessen wird, so besteht die Beziehung

$$h = \frac{\alpha \cos \vartheta}{r} - \frac{r}{\cos \vartheta} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{1 - \sin^3 \vartheta}{\cos^2 \vartheta} \right)$$

Die Bedeutung der Buchstaben ist dabei folgende:

α wird als Abkürzung für den Bruch $\frac{2\gamma}{\rho g}$ gebraucht (in vielen Darstellungen findet man dafür die Bezeichnung a^2). γ ist die Oberflächenspannung in dyn/cm, ρ die Dichte in g/cm³ und g die Schwerebeschleunigung (in unseren Gegenden 981 cm/sec²), α ist daher von der Größenordnung 0.1.

ϑ ist der Randwinkel, den die Flüssigkeit mit der Wand bildet. Bei benetzenden Flüssigkeiten ist ϑ spitz, bei vollständiger Be-

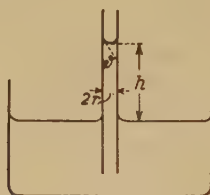


Fig. 947. Prinzip der Steighöhenmethode.

netzung (womit man es in den meisten Fällen zu tun hat) ist $\vartheta = 0$, für nicht benetzende Flüssigkeiten wird er stumpf. Für die meisten Fälle ist wie erwähnt $\cos \vartheta = 1$ zu setzen.

r ist der Radius der Capillare.

Setzt man $\vartheta = 0$, so wird obige Formel

$$h = \frac{\alpha}{r} - \frac{r}{3}.$$

Ist außerdem

$$r \ll \sqrt{3\alpha} \approx 0.6,$$

was in den meisten Fällen zutreffen dürfte, so gilt einfach

$$\alpha = h r.$$

Man mißt stets den Niveauunterschied h und ermittelt meist volumetrisch den Durchmesser der Capillare.

Es seien im folgenden einige Ausführungsformen besprochen.

Die folgenden Methoden beziehen sich auf die Grenzflächen-
spannung flüssig-gasförmig. Ein von *F. E. Bartell* und *F. L. Miller*¹⁾
herrührender Apparat, welcher auch auf dem Prinzip des capillaren
Anstieges beruht, gestattet die Bestimmung der Grenzflächen-
spannung zwischen zwei flüssigen Phasen.

1. Apparat von L. [Michaelis²⁾].

Der folgende einfache Apparat dürfte für viele Zwecke aus-
reichen. Es wird sowohl die Bestimmung der Radien umgangen,
wie die Bestimmung der Niveauunterschiede erleichtert (Fig. 948).
Es werden zwei eingeteilte Capillaren von verschiedenem Radius r_1
und r_2 eng nebeneinander aufgestellt, das Niveau wird in beiden

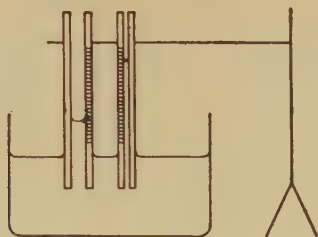


Fig. 948. Apparat von *Michaelis*.

verschieden hoch stehen. Dann gilt für den Höhenunterschied h
(bei $\vartheta = 0$)

$$h = \frac{2 \gamma}{\rho g} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right).$$

Auf diese Weise wird die Ablesung der Höhe h sehr erleichtert,
sie wird hier nicht auf das eigentliche Nullniveau bezogen, da
dessen Feststellung etwas schwierig ist.

Um auch die Bestimmung der Radien zu umgehen, mißt man
zuerst eine Normalflüssigkeit, z. B. Wasser [γ für 20° 72·5³⁾] und
bestimmt die Höhendifferenz h_0 . Dann hat man für eine beliebige
Flüssigkeit von der Dichte ρ

$$\gamma = 72 \cdot 5 \rho \frac{h}{h_0}.$$

¹⁾ Journ. Am. Chem. Soc. **50**. 1961 (1928).

²⁾ *L. Michaelis*: Praktikum der physikalischen Chemie. Berlin 1921, *Springer*.
S. 62.

³⁾ *P. Volkmann*: *Wiedemanns Ann.* **56**. 457 (1895).

Diese Methode dürfte für viele biologische Untersuchungen durchaus zu empfehlen sein, besonders, wo es auf den statischen Wert der Oberflächenspannung ankommt.

2. Methode von Verschaffelt.

Für manche Zwecke soll die Apparatur ausgepumpt werden, z. B., wo es sich um die Bestimmungen von γ gegen den eigenen Dampf unter Ausschluß der Luft handelt. In diesem Falle muß das äußere Gefäß auch endliche Dimensionen annehmen, so daß die Erhebung darin über das eigentliche Nullniveau berücksichtigt werden muß. *Verschaffelt*¹⁾ setzt die eigentliche Meßcapillare in eine weitere Röhre hinein. Es kommen dann in den Gleichungen offenbar drei Radien vor, einer für die Capillare, zwei für den ringförmigen Raum. *Verschaffelt* hat Tabellen ausgearbeitet, welche aus den bekannten Werten für die Radien und dem gemessenen Höhenunterschied zwischen den Niveaus der tiefsten Punkte in der Capillare und dem Ring γ zu berechnen gestatten.

3. Mikromethode von Damerell.

Auf diese Methode sei besonders hingewiesen, da sie für biologische Zwecke besonders wertvoll sein dürfte²⁾. Sie gestattet Messungen auszuführen mit nur 0.1 cm^3 Flüssigkeit, die Genauigkeit soll dabei 0.3 bis 1% betragen. Sie arbeitet mit einer selbstgezogenen feinen Glascapillare, die sonstigen Hilfsmittel sind sehr gering. Außer γ läßt sich mit derselben Apparatur auch die Dichte der Flüssigkeit bestimmen. Daß peinlichste Sauberkeit für die Verläßlichkeit der Messungen Vorbedingung ist, versteht sich von selbst.

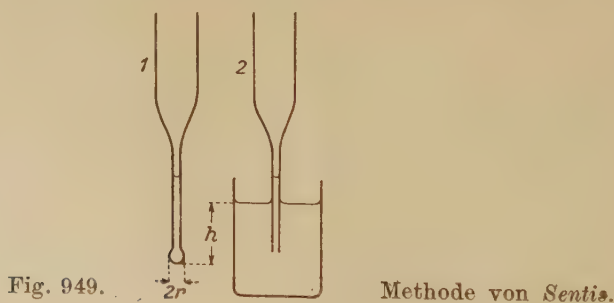


Fig. 949.

Methode von Sentis.

4. Die Methode von Sentis.

Eine Capillare befindet sich am unteren Ende einer weiteren Röhre³⁾ (Fig. 949). Zunächst (1) läßt man die Flüssigkeit am unteren

¹⁾ Mitt. d. Phys. Labor. d. Universität Gent. **2**. 12 (1925).

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **49**. 2988 (1927).

³⁾ Journ. d. Phys. **6**. 571 (1887).

Ende einen freien Tropfen bilden. Der Radius am Äquator des Tropfens sei r . Dann (2) wird ein Becher mit der nämlichen Flüssigkeit unter die Röhre gestellt, bis das frühere Niveau wieder erreicht ist. Der Niveauunterschied zwischen der tiefsten Stelle des Tropfens und dem Flüssigkeitsspiegel im Becher sei h . Dann kann man die Beziehung ableiten:

$$\alpha = r h - \frac{r^2}{3}.$$

5. Methode des kompensierenden Druckes.

Eine Abart der Steighöhenmethode, die z. B. von *Barkat Ali*¹⁾ ausgeführt wurde, läßt in der Capillare einen Überdruck einwirken, bis der Niveauunterschied innen und außen verschwindet. Dann gilt offenbar

$$p = 2 r \gamma \cos \vartheta,$$

woraus γ zu berechnen ist.

6. Methode zur Bestimmung der dynamischen Werte von γ .

Die meisten Flüssigkeiten haben im Augenblick der Herstellung einer Oberfläche einen anderen Wert der Oberflächenspannung, als nach einiger Zeit. Der Anfangswert heißt der dynamische, der spätere der statische. In den meisten Fällen ist der erstere größer.

Der Übergang vom dynamischen in den statischen Wert erfolgt stetig, man hat eine bestimmte Kurve zwischen der Oberflächenspannung und der Zeit. Vielfach ist dies ein Zeichen stattfindender Adsorptionsvorgänge und gerade in biologischen Flüssigkeiten mit großen, kolloiden (z. B. Eiweiß) Molekeln erfolgt diese allmähliche Änderung in sehr charakteristischer Weise. Deshalb dürfte folgende sinnreiche Methode, welche es gestattet, die γ - t -Kurven aufzunehmen, von biologischem Standpunkt von Interesse sein. Sie rührt von *Schmidt* und *Steyer*²⁾ sowie von *Kleinmann*³⁾ her (Fig. 950).

Die Apparatur besteht aus einem Rohrsystem, in welches bei a Luft eingelassen wird. Der Luftstrom passiert der Reihe nach einen Windkessel b , eine Schwefelsäurewasserflasche c , ein Wattefilter d , ein Manometer e und gelangt aus dem Gehäuse f durch eine Capillare g ins Freie. Zwischen f und g ist eine Blende h

¹⁾ Proc. Ind. Ass. of the Cultiv. of Science. 9. 155 (1925).

²⁾ Ann. d. Phys. (4.) 79. 442 (1926).

³⁾ Ann. d. Phys. (4.) 80. 245 (1926).

eingeschaltet, welche elektromagnetisch das Schließen der Öffnung bewirkt. Vor der Capillare g befindet sich das obere Ende der eigentlichen Steigröhre i , welche in einen Becher mit der zu untersuchenden Lösung taucht. Dieses Ende wird auf eine bestimmte Höhe h über das äußere Niveau eingestellt, derart, daß $h > h_\infty$, falls h_∞ den statischen Steighöhenwert bedeutet.

Der Luftstrom saugt die Flüssigkeit hoch und zerstäubt sie, so daß die Oberfläche stets erneuert wird. Zu einem bestimmten

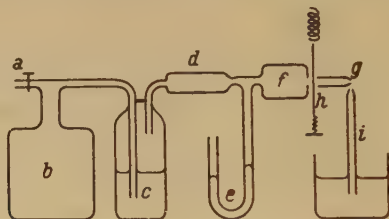


Fig. 950. Apparat von Schmidt und Steyer.

Zeitpunkt wird die Öffnung durch h geschlossen. Eine kurze Zeitspanne t bleibt nun die Flüssigkeit oben bei i hängen und fällt dann plötzlich auf h_∞ .

Offenbar entspricht t gerade der Zeit, in welcher h von seinem Anfangswert h_0 , welcher der Oberflächenspannung des ersten

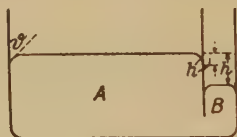


Fig. 951. Apparat von Libman.

Augenblickes entspricht, auf h gesunken ist. h bzw. der ihm entsprechende Wert von γ und t sind zusammengehörige Wertepaare der γ - t -Kurve. Indem die eingestellte Höhe h verändert wird, kann man die ganze Kurve erhalten.

7. Methode für geschmolzene Metalle.

Obwohl für biologische Zwecke nicht allzu wichtig, mag doch eine Methode von Libman¹⁾ erwähnt werden. Da Metalle bei Temperaturen bis zu 1300° gemessen wurden, mußten Tongefäße verwendet werden (Fig. 951). Es kommunizierte ein breiter, viereckiger Teil A mit einem engen, röhrenförmigen Teil B . Das ganze wird

¹⁾ Proc. Nat. Acad. Amer. 13. 588 (1927).

mittels eines elektrischen Ofens auf die gewünschte Temperatur gebracht. Da das Metall die Wandung nicht benetzt, so erfolgt im engen Teil eine Depression h gegenüber dem Niveau in A . In A steht das Metall an der Wand, um h' tiefer als in der Mitte. Der ganze Apparat wurde mittels Röntgenstrahlen durchleuchtet und h sowie h' gemessen. Daraus konnte sowohl ϑ als γ berechnet werden.

II. Messungen an Tropfen.

Eine sehr große Anzahl von Methoden beruht auf der Ausmessung von geometrischen Merkmalen von Tropfen, oder Gasblasen, die sich in der zu messenden Flüssigkeit befinden. Sie sind lange nicht so einfach, wie die vorher behandelte Gruppe, weshalb sie auch nur zu besonderen Untersuchungen verwendet werden. Im folgenden seien einige wichtige Unterarten beschrieben.

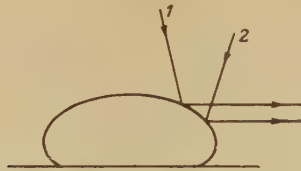


Fig. 952. Methode von Eötvös.

1. Methode von Eötvös¹⁾.

Ein großer Tropfen, der auf einer ebenen Unterlage liegt (Fig. 952), kann in der Nähe des Äquators nach Art der zwei-dimensionalen Probleme behandelt, d. h., als eine zylindrische Fläche betrachtet werden. Für solche hat man die Beziehung

$$z = \sqrt{2\alpha} \cdot \sin \frac{\varphi}{2},$$

wo z die vertikale Entfernung eines Punktes von der Niveauebene und φ den Winkel der Normalen daselbst mit der vertikalen Achse bedeutet. Auf zwei Punkte angewendet, ergibt sich γ zu

$$\gamma = \frac{\rho g}{4} \left(\frac{z_2 - z_1}{\sin \frac{\varphi_2}{2} - \sin \frac{\varphi_1}{2}} \right)^2.$$

Eötvös mißt nun die fraglichen Größen optisch. Zwei Lichtstrahlen 1 und 2 werden am Tropfen reflektiert und so gerichtet, bis die

¹⁾ Ann. d. Phys. u. Chem. **27**. 448 (1886).

reflektierten Strahlen in das horizontale Kathetometerrohr fallen. Die Richtung der einfallenden Strahlen und somit φ_1 und φ_2 ist bekannt, die Verschiebung des Kathetometers gibt $(z_2 - z_1)$ an, so daß γ aus der obigen Gleichung ermittelt werden kann.

2. Verwertung der Tabellen von Bashforth und Adams.

Die Differentialgleichungen für die Oberfläche lassen sich im allgemeinen nicht in endlicher Form lösen. Man hat nur Näherungen für gewisse Grenzfälle. So z. B. kann man für große Tropfen setzen:

$$\gamma = \frac{1}{2} z_{ae}^2 \rho g,$$

wo z_{ae} die vertikale Entfernung der Äquatorialebene von der Kuppe bedeutet. Bestimmt man z_{ae} etwa auf optischem Wege, so ist γ zu berechnen.

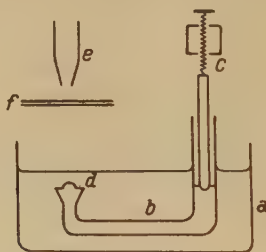


Fig. 953. Apparat von Goebel.

Besser ist es mit Tabellen zu arbeiten, die numerisch ausgewertet sind. *Bashforth* und *Adams*¹⁾ legen ihren Tabellen als Koordinaten der Punkte des Meridianschnittes φ und $\frac{x}{R_0}$ (x = Abstand von der Achse, R_0 = Krümmungsradius im Scheitel) zugrunde. Als Parameter einer zusammenhängenden Reihe von φ und $\frac{x}{R_0}$ setzen sie

$$\beta = \frac{\rho g R_0^2}{\gamma}.$$

R_0 ist bei gegebener Flüssigkeit (γ) die einzige unabhängige Variable, sie nimmt mit dem Volumen des Tropfens zu. Zusammengehörige Werte von φ und $\frac{x}{R_0}$ lassen sich z. B. nach der Methode, wie sie *Goebel*²⁾ angewendet hat, bestimmen (Fig. 953).

¹⁾ An attempt to test the theories of capillary action. Cambridge 1883.

²⁾ Diss. Freiburg 1913.

Er mißt speziell die Spannung von Quecksilber gegen Elektrolyte, die Methode läßt sich aber auch in passender Weise für andere Kombinationen verwenden. In dem Trog u , welcher den Elektrolyten enthält, befindet sich eine U-förmige Glasröhre b , welche Quecksilber enthält. Das rechte Niveau läßt sich durch die Schraube c heben und senken, wodurch der Tropfen, der aus dem Loch d hervorquillt, ab- oder zunimmt. Mittels des Mikroskops e wurde das Spiegelbild einer Geraden, welche auf der Platte f gezeichnet war, im Tropfen beobachtet. Mittels der Schraube wurde der Tropfen so lange verstellt, bis das Spiegelbild am kleinsten war. Dies geschieht dann, wenn die Äquatorialebene gerade in die Ebene des Loches d fällt. Die Verhältnisse werden dann durch Fig. 954 dargestellt.

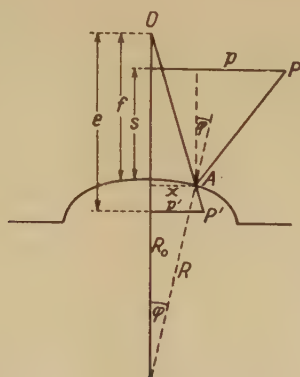


Fig. 954. Spiegelung am Tropfen.

Hier sind p die Linie auf der Glasplatte, p' ihr Spiegelbild, P und P' die entsprechenden Endpunkte. e ist die Entfernung der Bildpunkte vom Objektiv O , f die der Kuppe vom Objektiv, s die der Platte von der Kuppe, alles bekannte Größen, ebenso R , der Lochradius. p und p' müssen auch vorher gemessen werden. Dann hat man für den Punkt A bzw. für seine Koordinaten x und φ sehr angenähert die beiden Gleichungen

$$x = \frac{f p'}{e}$$

und

$$\varphi = \frac{1}{2} \left(\arctan \frac{p - x}{s} - \arctan \frac{p'}{e} \right).$$

Als zweiten Punkt nimmt man noch den des Äquators, für welchen

$$x = R \text{ und } \varphi = \frac{\pi}{2}.$$

Dann ist das Verhältnis der beiden $\frac{x}{R_0}$ -Koordinaten: $\frac{x}{R_1}$, also bekannt. Man sucht nun in den Tabellen jenen Wert von β heraus, für welchen dem Wertepaar φ und $\frac{\pi}{2}$ diese Verhältniszahl zugeordnet ist. Dann hat man den Wert $\frac{x}{R_0}$ also R_0 gefunden und γ ist aus β zu ermitteln.

3. Die Methode des Tropfengewichtes.

Wird aus einer sich nach unten öffnenden capillaren Mündung ein Tropfen herausgedrückt, so nimmt der Krümmungsradius des Scheitels stetig zu. *Lohnstein*¹⁾ hat die zugrunde liegende Differentialgleichung integriert und gefunden, daß mit zunehmendem Krümmungsradius das Volumen durch ein Maximum gehen müßte. Offenbar haben die nach dem Maximum folgenden Werte keinen physikalischen Sinn mehr, mit anderen Worten, hier reißt der Tropfen ab. *Lohnstein* gibt für das Abreißvolumen die Formel

$$v = \alpha \pi R f\left(\frac{R}{\sqrt{\alpha}}\right),$$

wo R = Mündungsradius. Für die Funktion f gibt er folgende Tabelle:

$\frac{R}{\sqrt{\alpha}}$	$f\left(\frac{R}{\sqrt{\alpha}}\right)$	$\frac{R}{\sqrt{\alpha}}$	$f\left(\frac{R}{\sqrt{\alpha}}\right)$	$\frac{R}{\sqrt{\alpha}}$	$f\left(\frac{R}{\sqrt{\alpha}}\right)$
0	1.000	0.7	0.637	1.4	0.618
0.1	0.805	0.8	0.634	1.5	0.633
0.2	0.741	0.9	0.627	1.6	0.656
0.3	0.708	1.0	0.608	1.7	0.680
0.4	0.679	1.1	0.597	1.8	0.694
0.5	0.657	1.2	0.611	1.9	0.689
0.6	0.643	1.3	0.626	2.0	0.695

Aus dem Abreißvolumen läßt sich daher γ berechnen. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist f durchschnittlich 0.62.

Ein auf diesem Prinzip beruhender kleiner Apparat rührt von *I. Traube*²⁾ her (Fig. 955), welcher in einfachster Weise vergleichende Messungen gestattet, indem der Apparat, das sogenannte

¹⁾ Ann. d. Phys. **20**, 237 (1906); **22**, 768 (1907).

²⁾ Chem. Ber. **20**, 2644 (1887).

Stalagmometer, mit einer Flüssigkeit bekannter Oberflächenspannung geeicht wird. Man zählt die Tropfen, die aus der Kugel durch *c* bei *d* herabfallen, während der Meniscus von einem der oberen (*a*) bis zu einem der unteren (*b*) Teilstriche gelangt. Vorher kann man ein Teilstrichintervall in Bruchteilen eines Tropfens eichen, so daß man stets auf dieselben Teilstriche reduzieren kann. Um das lästige Zählen zu vermeiden, pflegt man die Tropfen auf eine quadratisch aufgeteilte Fläche fallen zu lassen, die man langsam so bewegt, daß auf je ein Quadrat ein Tropfen fällt. Da Auszählen der Tropfen auf der Fläche nach dem Versuch ist dann sehr einfach.



Fig. 955.

Stalagmometer von Traube.

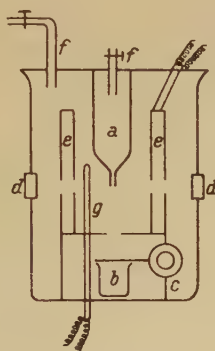


Fig. 956.

Apparat von Matuyama.

Nach derselben Methode arbeitet Y. Matuyama¹⁾ für Metalle bei hoher Temperatur. Seine Apparatur (Fig. 956) besteht aus folgenden Teilen: *a* enthält das Metall und endet in der Tropf-capillare. *b* ist ein Auffanggefäß mit einem elektromagnetisch betätigten Deckel *c*. An den Schaulöchern *d* werden die Tropfen gezählt und zum Schluß in *b* gewogen. *e* ist ein elektrischer Ofen, *f* führt zu den Pumpen, da im Vakuum oder in indifferenten Gasen gearbeitet wird. *g* ist ein Thermoelement.

4. Photographische Ausmessung von Tropfen.

Diese Methode hat zuerst Ferguson²⁾ angewendet. Sie beruht auf der Differentialgleichung des Tropfens

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \rho g z + \lambda = 0$$

¹⁾ Scient. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **16**. 555 (1927).

²⁾ Phil. Mag. **23**. 417 (1912).

(wo R_1 und R_2 Hauptkrümmungsradien und $\lambda = \text{Konstante}$). Er hat aus der Photographie des Tropfens die Meridiankurve durch eine quadratische Gleichung ausgedrückt, aus welcher R_1 und R_2 für ein bestimmtes z berechnet worden sind. Daraus läßt sich dann γ ermitteln.

Verschaffelt und *Nicaise*¹⁾ haben aus der photographischen Aufnahme die zu den einzelnen z gehörigen Krümmungsradien ausgemessen und auf diese Weise die obige Differentialgleichung selbst rekonstruiert. Aus den sich ergebenden Konstanten errechnete sich dann γ .

Mit dieser Methode läßt sich die Grenzflächenspannung zweier Flüssigkeiten gut bestimmen.

III. Methode des maximalen Blasendruckes.

Wird ein Gas durch eine nach unten mündende Röhre in eine Flüssigkeit gepreßt, so bildet sich unterhalb der Mündung

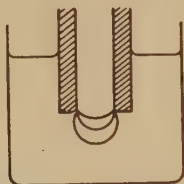


Fig. 957. Prinzip der Blasendruckmethode.

(Fig. 957) eine Blase aus. Für die Oberfläche gilt die Differentialgleichung

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + g \rho z - p = 0,$$

wo p den Überdruck in der Blase angibt. Ist die Blase klein, so kann man den zweiten Term vernachlässigen, man hat dann eine Kugel mit dem Krümmungsradius R und die Beziehung

$$\frac{2\gamma}{R} - p = 0.$$

Stellt nun die Blase ein Kugelsegment dar, welches kleiner ist als eine Halbkugel, so ist, wie aus der Abbildung ersichtlich

$$R > \frac{1}{2} R_0$$

falls $R_0 = \text{Mündungsradius}$. Wird die Blase größer als eine Halbkugel, so gilt ebenfalls obige Ungleichung. Folglich geht durch

¹⁾ Bull. Acad. de Belg. 1912. S. 192.

allmähliche Gaszufuhr R durch ein Minimum und p durch ein Maximum. Aus der Größe des maximalen Überdruckes errechnet sich bei Kenntnis von R_0 die Oberflächenspannung.

1. Methode von Simon.

Die Methode hat zuerst *Simon*¹⁾ angewendet. Seine Apparatur (Fig. 958) bestand in der Hauptsache aus dem Windkessel a , aus welchem die Capillare b und ein weites Rohr c in die zu untersuchende Flüssigkeit tauchten. Bei Steigerung der Luftzufuhr sinkt das Niveau in c , um noch vor dem Abreißen der Blase etwas

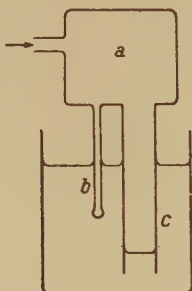


Fig. 958. Apparat von *Simon*.

zu steigen. Der Niveauunterschied zwischen dem Meniscus in c und der Capillarenmündung gibt den Überdruck an.

2. Methode von Jaeger.

Wesentlich verbessert wurde die Methodik durch *Jaeger*²⁾, der auch die wesentlichsten Messungen dieser Gruppe ausführte. Seine Apparatur zeigt Fig. 959.

Das Gas kommt aus dem Gasometer a , strömt durch die Waschflasche b und Trockenröhre c in den Windkessel d , der seitlich mit einem Manometer versehen ist. Es strömt weiter durch einen Mikrometerhahn e , der seine Geschwindigkeit regelt, durch die Capillare f in die zu messende Flüssigkeit g . d und g sind in einem großen Thermostaten enthalten. Die Capillare wird mittels der Schrauben bei h lotrecht auf das Flüssigkeitsniveau aufgesetzt, ihre Abdichtung erfolgt mittels Quecksilberverschlusses bei i . Das Gas entweicht an der Chlorealciumröhre k . Der Überdruck wird hier manometrisch an l gemessen, dessen

¹⁾ Ann. d. Chim. et Phys. (3.) **32**. 5 (1851).

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **101**. 1 (1917).

weiter Schenkel mit Quecksilber und der linke darüber mit Octan gefüllt wird, dessen Meniscus an einer Skala abzulesen ist.

Will man sehr genaue Werte haben, so arbeitet man mit der von *Schrödinger*¹⁾ verbesserten Gleichung

$$\gamma = \frac{p_{\max} R_0}{2} \left(1 - \frac{2 \rho g R_0}{p_{\max}} - \frac{\zeta^2 g^2 R_0^2}{6 p_{\max}^2} \right).$$

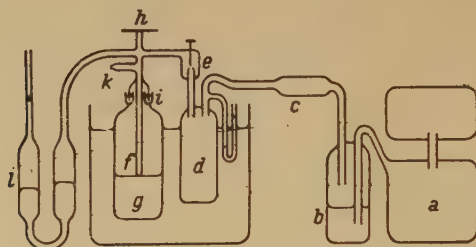


Fig. 959. Apparat von Jaeger.

IV. Adhäsionsplatten.

Platten, welche in Flüssigkeiten tauchen und daraus hochgezogen werden, heben ein gewisses Volumen der Flüssigkeit hoch (Fig. 960). Das Gewicht dieser Flüssigkeit zieht die Platte nach unten und muß, wenn Gleichgewicht bestehen soll, mittels einer Gegenkraft ausgeglichen werden. Darauf gründet sich eine wichtige Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung. Das Gewicht welches gehoben wird, besteht im allgemeinen aus zwei Teilen.



Fig. 960. Prinzip der Adhäsionsplatte.

Erstens aus der Flüssigkeitsmenge, welche sich unterhalb des Plattenbodens befindet, und zweitens aus der Menge, welche außerhalb des Bodens hochgehoben wird. Dieser letztere Term beträgt allgemein (siehe punktierte Linie)

$$l \gamma \cos \theta,$$

wenn l den Umfang der Platte bedeutet. $\gamma \cos \theta$ ist nämlich die Vertikalkomponente der Oberflächenspannung. Tritt Einschnürung

¹⁾ Ann. d. Phys. 46. 413 (1915).

ein (ausgezogene Linie), so ist, wie ersichtlich, die Vertikalkomponente für den ganzen Umfang:

$$l \gamma \sin \vartheta.$$

An Kanten ist bekanntlich der Randwinkel nicht so eindeutig wie an Wänden, es können alle Werte vorkommen, die größer sind als der Randwinkel an Wänden, nur kleinere nicht. Sobald die Platte so hoch gehoben wird, daß dieser Grenzwert erreicht wird, erfolgt Abreißen der Platte. Die anzuwendende Gleichung zur Ermittlung von γ wird von den näheren Versuchsbedingungen abhängen. Es sind verschiedene Ausführungsformen bekannt.

1. Methode von Wilhelmy¹⁾.

Er gleicht eine Platte von endlicher Dicke an einer Wage aus, läßt sie dann teils in Wasser tauchen und gleicht sie wieder aus. Das Übergewicht an der anderen Seite ist gemäß dem vorangegangenen

$$G = 2 (a + b) \gamma \cos \vartheta - abc \rho g,$$

falls a , b die Seitenlängen und c die Eintauchtiefe. Der zweite Term ist hier negativ, da Auftrieb vorhanden ist.

2. Methode von Gallenkamp²⁾.

Hier wird eine kreisförmige Platte so hoch gehoben, bis der Randwinkel 90° wird. Diese Lage wird optisch festgestellt. Ein Lichtstrahl fällt horizontal auf den Rand und der reflektierte Strahl wird in ein entsprechend eingestelltes Mikroskop geworfen. Dann ist $\vartheta = 90^\circ$ und man hat für das Gewicht

$$G = 2 R \pi \gamma + \pi R^2 \rho g h.$$

Da andererseits für die Höhe h der gehobenen Säule die Gleichung

$$h = \sqrt{2\alpha} \cos \frac{\vartheta}{2}$$

gilt, so hat man

$$G = 2 R \pi \gamma + \pi R^2 \rho g \sqrt{\alpha},$$

woraus γ zu berechnen ist.

¹⁾ Poggendorfs Ann. **119**. 186 (1863).

²⁾ Ann. d. Phys. (4.) **9**. 475 (1902).

3. Methode von Kipp¹⁾.

Die Apparatur zeigt schematisch Fig. 961. *a* ist ein elektrischer Ofen, der mit der Flüssigkeit (*b*) gefüllt ist. Darin taucht ein Platinblatt *c*, welches elektromagnetisch (*d*) gehoben und gesenkt werden kann. Die Gegenkraft wird durch den Strom der Spule *d* gemessen. *e* ist ein Thermoelement. Die Methode ist für verschiedene Temperaturen brauchbar, jedoch nur für Vergleichsmessungen, was aber bei entsprechender Eichung kein Nachteil ist.

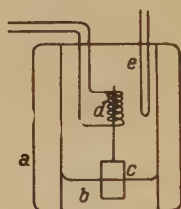


Fig. 961. Apparat von Kipp.

4. Abreißmethoden.

Diese Methoden lassen sich mit einer Art *Mohrschen Wage* (Fig. 962) ausführen. Man trägt stets dafür Sorge, daß im Moment des Abreißens der Wagebalken horizontal steht, was durch entsprechendes Heben oder Senken des Flüssigkeitsniveaus bewirkt



Fig. 962. Abreißmethode mit *Mohrscher Wage*.

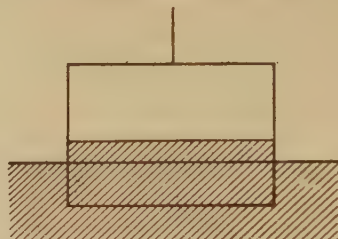


Fig. 963. Methode von Lenard.

wird. Für Platten, welche durch die Flüssigkeit benetzt werden, gilt dann die Gleichung

$$\gamma = \frac{G^2}{4 \pi g \pi^2 R^4}$$

oder man hat als zweite Näherung

$$G = R^2 \pi \rho g \sqrt{2\alpha} \left(1 - \frac{1}{3R} \sqrt{\frac{\alpha}{2}}\right).$$

¹⁾ Phys. Rev. 11. 129 (1900).

Diese Methode ist besonders von *Verschaffelt*¹⁾ ausgearbeitet worden. Statt der Platten lassen sich auch Ringe verwenden. Ist der Ring unendlich schmal, so hat man:

$$\gamma = \frac{G}{4 \pi R \cos \vartheta}.$$

Nach dieser Methode hat z. B. *Timberg*²⁾ gearbeitet. Ebenso läßt sich anstatt des Ringes ein einfacher Drahtbügel verwenden, wie er schematisch auf Fig. 963 dargestellt ist. Die Gleichungen sind auch hier den vorigen analog. Die Methode rührt von *Lenard*³⁾ her. Bemerkenswert ist, daß bei dieser Anordnung die Gegenkraft zweimal durch ein Maximum gehen kann, welche beide besonderen Stellungen der gehobenen Flüssigkeitshaut entsprechen.

5. Tensiometer von Du Noüy⁴⁾.

Eine für physiologische Zwecke sehr brauchbare Ausführung rührt von *Du Noüy* her. Die Flüssigkeit befindet sich in einer Uhrschale, als Ring wird ein kleiner Platinring verwendet. Die Gegenkraft wird durch einen Torsionsdraht auf den Balken übertragen. Die stattgehabte Torsion, als Maß des gehobenen Gewichtes wird an einer kreisförmigen Scheibe mit Zeiger abgelesen. Der Apparat gestattet die Verwendung sehr geringer Flüssigkeitsmengen, die Messung ist sehr schnell auszuführen, so daß sie auch die dynamischen Werte der Oberflächenspannung zu ermitteln gestattet. Diese Vorteile machen die Methode für kolloidphysikalische Untersuchungen brauchbar.

V. Dynamische Methoden.

Diese Gruppe von Methoden zeichnet sich dadurch von den übrigen aus, daß sie mit freien Oberflächen arbeitet. Infolgedessen sind die Werte besonders verläßlich, da die Verunreinigungen weitgehend eingeschränkt sind. Außerdem läßt sich auch der dynamische Wert der Oberflächenspannung leicht ermitteln, da die Messung sofort nach Entstehung der freien Oberfläche erfolgt.

a) Schwingende Tropfen.

Kugelförmige fallende Tropfen erleiden eine elliptische Abplattung, welche dann wieder zurückgeht, indem der Tropfen elliptisch verlängert wird. Diese Verlängerung geht auch zurück

¹⁾ Wis-en Naturkundig Tijdschr. **2**. 182 (1925).

²⁾ *Wiedemanns Ann.* **30**. 545 (1887).

³⁾ *Ann. d. Phys.* **74**. 381 (1924).

⁴⁾ *Journ. of Gen. Physiol.* **1**. 521 (1919).

und führt zur Abplattung; auf diese Weise erfolgt eine Schwingung. Diese Erscheinung läßt sich gut zur Messung von γ verwenden. Ist die Schwingungszahl pro Sekunde ν , so ist nämlich

$$\gamma = \frac{\nu^2 \pi^2 \rho R^2}{2},$$

wo R den Radius des Tropfens bedeutet.

1. Methode von Lenard¹⁾.

Lenard ließ Tropfen aus einer vertikalen Röhre herabfallen. Durch Anbringen eines dünnen Holzstäbchens in die Achse der Röhre erzielte er möglichst reine elliptische Schwingungen ohne Oberschwingungen. R ist aus dem Gewicht der einzelnen Tropfen leicht zu berechnen. Schwierig ist die Ermittlung von ν bzw. der Schwingungsdauer. Kennt man die Fallhöhe, welche der Tropfen braucht, um in dieselbe Phase zurückzukehren, so ist daraus bei Kenntnis der Fallgeschwindigkeit die Schwingungsdauer zu berechnen. Diese Fallhöhe maß *Lenard* auf optischem Wege. Die reflektierten Strahlen eines Induktorfunken fielen auf einen Schirm, an welchem sich die Tropfen mit schwarzen Umrissen deutlich abbildeten. Infolge Totalreflexion sind die Tropfen am hellsten im Augenblick der stärksten Abplattung. Er stellte den Unterbrecher so ein, daß alle Bilder gleichzeitig am hellsten erschienen. Dann ist die Entfernung zweier Bilder die oben genannte Fallhöhe des Tropfens zwischen zwei gleichen Phasen. Auf diese Weise konnte er γ berechnen.

2. Methode von Kutter²⁾.

Eine relativ einfache Versuchsanordnung hat *Kutter* getroffen (Fig. 964). Sie beruht auf der von *Thomson* gemachten Beobachtung, daß Tropfen, welche in eine Flüssigkeit fallen, Wirbelringe bilden, die um so tiefer eindringen, je gestreckter die Tropfen in der Fallrichtung waren. Aus dem Behälter tropft nun die Lösung in das untere Becherglas. Die untere Lösung ist der oberen stets so angepaßt, daß die Ringe deutlich sichtbar werden. So ist für wässrige Lösungen im Becherglase eine Antimonchloridlösung enthalten, welche mit Wasser einen weißen Niederschlag, Antimonoxychlorid bildet. Die Eindringtiefe der Ringe wird an einer Einteilung am Becherglas gemessen. Man verschiebt nun den oberen Behälter solange, bis man zunächst ein maximales Eindringen erhält. Dann

¹⁾ *Wiedemanns Ann.* **30**. 209 (1887).

²⁾ *Phys. Zeitschr.* **17**. 573 (1916).

weiß man, daß der am Flüssigkeitsspiegel angelangte Tropfen maximal gestreckt war. Nun verschiebt man den Behälter so weit nach oben, bis wieder maximale Eindringtiefe auftritt. Dann hat man ihn offenbar um die oben definierte Perioden-Fallhöhe verschoben müssen. Letzteres ist an einer Skala abzulesen und gestattet so wie oben die Ermittlung von γ .

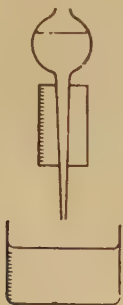


Fig. 964. Apparat von Kutter.

b) Schwingende Strahlen.

Tritt aus einer schwach elliptischen Öffnung ein Flüssigkeitsstrahl aus, so nimmt der Strahl sofort zylindrische Gestalt an, schnürt sich aber sofort senkrecht zur ursprünglichen Richtung zu, worauf sich das Spiel wiederholt. Es treten Schwingungen auf, die ebenfalls zu Berechnungen von γ führen können. Es ist nämlich

$$\gamma = \frac{2 \pi^2 \rho R^3 v^2}{3 \lambda^2},$$

wo λ = Wellenlänge des Strahles, R = mittlerer Mündungsradius, v = Ausflußgeschwindigkeit, wobei

$$v = \sqrt{2 g h}$$

wo h = Druckhöhe, unter welcher die Flüssigkeit ausströmt.

1. Apparat von G. Meyer.

Derselbe¹⁾ dient zur Untersuchung von Quecksilber (Fig. 965). Aus der U-Röhre a floß das Quecksilber durch die elliptische Mündung bei b in ein Becherglas, dabei einen schwingenden Strahl bildend. Das Röhrensystem c dient dazu, den Raum, welcher mit dem Quecksilber in Verbindung steht, nach Bedarf auszupumpen und mit beliebigen Gasen zu füllen.

¹⁾ Wiedemanns Ann. 66. 523 (1898).

Aus h läßt sich der Überdruck p berechnen. Der Strahl selbst wird mikroskopisch beobachtet und der Abstand zweier Knotenpunkte gemessen. Für vergleichende Untersuchungen hat man dann

$$\gamma' = \gamma \frac{p'}{p} \left(\frac{\lambda}{\lambda'} \right)^2,$$

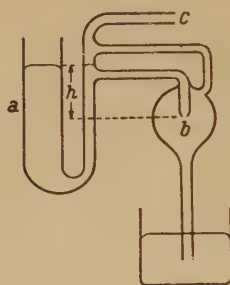


Fig. 965. Apparat von G. Meyer.

falls die gestrichenen und ungestrichenen Größen zu je einem Meßobjekt gehören.

2. Apparat von Stocker¹⁾.

Dieser dient zur Untersuchung von Lösungen (Fig. 966). Der Strahl bildet hier einen horizontalen schwingenden Teil hinter



Fig. 966. Apparat von Stocker.

der Mündung bei a . Ein Glasstöpsel b dient zur An- und Abstellung des Strahles. Das Becherglas oben dient zum Schutz. Das obere Niveau und somit die Druckhöhe wird durch Kontrolle mittels seitlicher Beleuchtung eingestellt. Die Wellenlänge wird photographisch ermittelt, wobei der Strahl selbst als optisches

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 44. 149 (1920).

System zur Abbildung eines Lichtpunktes verwendet wird. Ist außerdem die in der Zeiteinheit ausfließende Menge m , so ist

$$v = \frac{m}{R^2 \pi},$$

falls R den mittleren Strahlenradius bedeutet.

c) Oberflächenwellen.

Im allgemeinen erzeugen periodisch einwirkende Impulse an Flüssigkeitsoberflächen Wellen, deren Länge sowohl durch die Schwere, als durch die Capillarität bestimmt wird. Ist aber die Frequenz hoch genug, so fällt die Schwerewirkung fort und man hat es allein mit der Capillarität zu tun. Die für diesen Fall gültige Gleichung lautet:

$$\gamma = \frac{\rho \lambda^3 v^2}{2 \pi},$$

wo λ die Wellenlänge und v die Frequenz bedeutet. Am besten erzeugt man letztere durch eine Stimmgabel, deren Tonhöhe bekannt ist bzw. durch Vergleich mit einer *Königschen* Normalgabel bestimmt wird. λ muß besonders ausgemessen werden. Hierzu gibt es zweierlei Methoden.

1. Methode der stehenden Wellen.

*Grunmach*¹⁾ hat durch die zwei Zinken der Stimmgabel stehende Wellen erzeugt und die Wellenlänge mikroskopisch ausgemessen (Fig. 967). Zwei Gefäße liegen derart ineinander, daß von dem

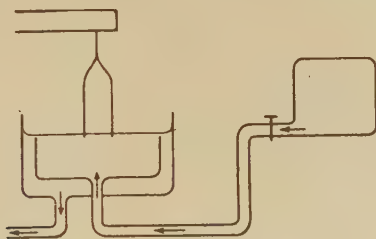


Fig. 967. Apparat von *Grunmach*.

einen der Zufluß, vom anderen der Abfluß besorgt wird. Auf diese Weise ist die Oberfläche stets rein, worauf es ja sehr ankommt. Man kann in einfachster Weise zwei Trichter ineinanderschieben, wobei der innere mit dem Flüssigkeitsbehälter verbunden

¹⁾ Ann. d. Phys. (4.) 9. 1261 (1902).

wird. Die Interferenzlinien der Wellen sieht man als Hyperbeln, deren Entfernung mikroskopisch leicht auszumessen ist.

*Kalähne*¹⁾ verwendet die gewellte Oberfläche als Beugungsgitter. Aus dem Winkel der einzelnen gebeugten Strahlen läßt sich die Entfernung zweier Linien berechnen.

2. Methode der fortschreitenden Wellen.

Sie rührt von *Rayleigh*²⁾ her. Er ließ synchron mit der Stimmgabel eine Blende betreiben, welche eine Lichtquelle abwechselnd verdeckte und frei ließ. Die Lichtquelle reflektierte an der Oberfläche und erzeugte so ein stets phasengleiches Bild.

*S. Ganapati Subramanyam*³⁾ dreht synchron mit der Stimmgabel eine stroboskopische Scheibe; das Prinzip ist dasselbe wie vorhin.

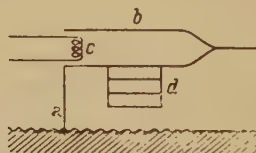


Fig. 968. Apparat von Ghosh, Banerji und Datta.

Etwas anders arbeiten *Ghosh, Banerji und Datta*⁴⁾ (Fig. 968). Die Zinke *a* ist an der Stimmgabel *b* befestigt, welche elektromagnetisch mittels der Spule *c* betrieben wird. An der Gabel befindet sich auch ein Stahldrahtbügel *d*. Der Bügel liegt mit der Zinke nicht in derselben Ebene. Die Zinke erzeugt durch ihre Impulse fortschreitende Wellen, welche hinter dem Gitter nach rechts schreiten. Ein von hinten schräg kommender Lichtstrahl wird an den Wellen schräg nach vorn reflektiert und fällt durch den Bügel in eine photographische Kammer. Da Wellen und Bügel synchron bewegt werden, entsteht auf der Platte ein stehendes Bild vom sinusförmigen Schatten der Stahldrähte. Die Wellenlänge ist dann an der Photographie leicht auszumessen.

¹⁾ Ann. d. Phys. **7**. 440 (1902).

²⁾ Phil. Mag. (5.) **30**. 386 (1890).

³⁾ Phys. Rev. (2.) **27**. 632 (1926).

⁴⁾ Phil. Mag. (7.) **1**. 1252 (1926).

Methoden zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes.

Von Marie Wreschner, Berlin-Dahlem.

(Mit 44 Abbildungen.)

ALLGEMEINES.

1. Ohmsches Gesetz.

Für jeden stromdurchflossenen Leiter gilt das *Ohmsche* Gesetz:

$$J = \frac{E}{R},$$

die Stromstärke, Intensität (J), gemessen in Ampere, ist gleich der elektromotorischen Kraft (E), gemessen in Volt, dividiert durch den Widerstand (R), gemessen in Ohm (Ω).

Den Widerstand 1 hat also ein Leiter, wenn die Einheit der elektromotorischen Kraft in ihm einen Strom gleich 1 erzeugt¹⁾.

2. Internationales Ohm.

Nach internationaler Übereinkunft ist ein Ohm festgesetzt als der „Widerstand einer Quecksilbersäule von der Temperatur des schmelzenden Eises, deren Länge bei durchweg gleichem, 1 mm² gleich zu achtenden Querschnitt, 106.3 cm und deren Masse 14.4521 g beträgt²⁾).

3. Normalwiderstände.

In der physikalisch-technischen Reichsanstalt, Berlin-Charlottenburg, werden Quecksilbernormale für das Ohm hergestellt und dauernd kontrolliert. Es sind dort zur Zeit zehn Quecksilbernormal-

¹⁾ Die Dimension des Widerstandes im elektromagnetischen Maßsystem ist gegeben durch die Dimensionsgleichung:

$$[R] = \frac{[E]}{[J]} = \frac{m^{\frac{1}{2}} l^{\frac{3}{2}} t^{-2}}{m^{\frac{1}{2}} l^{\frac{1}{2}} t^{-1}} = \frac{l}{t} = [\text{Geschwindigkeit}].$$

²⁾ Deutsches Gesetz vom 1. Juni 1898, inhaltlich übereinstimmend mit den Londoner Beschlüssen von 1908. Nach den neuesten Messungen ist 1 int $\Omega = 1.0005$ absol. Ω .

rohre vorhanden, deren Querschnitte mit größter Sorgfalt geometrisch ausgewertet sind; diese dienen als Grundlage der Widerstandseinheit.

Außerdem hat die Reichsanstalt Drahtwiderstände von ausgezeichneter Konstanz geschaffen, die im Gebrauch den Quecksilberwiderständen vorzuziehen sind. Diese Normalwiderstände bestehen aus Manganin (einer Legierung, die 84 % Kupfer, 12 % Mangan und 4 % Nickel enthält) und werden einem künstlichen Alterungsprozeß durch längeres Erhitzen auf etwa 140° unterworfen. Das Manganin zeichnet sich durch einen besonders kleinen Temperaturkoeffizienten aus, dieser beträgt meist nur ein Hundert-

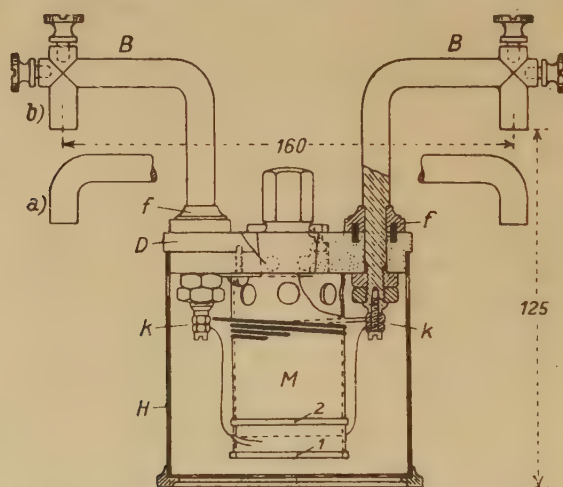


Fig. 969. Normalwiderstand.
Büchse mit oder ohne Potentialklemmen.

tausendstel oder weniger für 1° ¹⁾, das Maximum des Widerstandes liegt in der Nähe der Zimmertemperatur. Manganin zeigt gegen Kupfer eine nur sehr geringe Thermokraft, das ist für genaue Widerstandsmessungen von großer Wichtigkeit.

Ein Normalwiderstand aus Manganin ist in Fig. 969 im Durchschnitt dargestellt. Er ist in einer zylindrischen Büchse (H) aus vernickeltem Messing untergebracht. Der Ebonitdeckel (D) der Büchse ist in der Nähe des Randes von zwei starken Kupferleitungen (BB) durchsetzt, diese führen zu dem aus Manganindraht hergestellten Widerstande, der um den Metallzylinder (M) gewickelt ist. Für die Art der Wicklung und Isolierung sind in der physikalisch-technischen Reichsanstalt besondere Vorschriften ausgearbeitet worden.

¹⁾ Der Temperaturkoeffizient ist nicht linear. Für Präzisionsmessungen muß eine quadratische Temperaturformel benutzt werden.

Bei Präzisionsmessungen werden die Widerstände in Petroleumbänder gebracht, die zugleich eine genaue Feststellung der Temperatur ermöglichen.

Normalwiderstände aus Manganin werden in allen Größen hergestellt, für Widerstände, die kleiner sind als 0.1 Ohm werden, Widerstandskörper aus Manganinblech verwendet (Fig. 970). Die Abgleichung solcher Widerstände wird in der Weise vorgenommen, daß in das Manganinblech, dem man bei der Herstellung absichtlich einen zu kleinen Wert gegeben hat, so lange Löcher gebohrt werden, bis der gewünschte Wert erreicht ist.

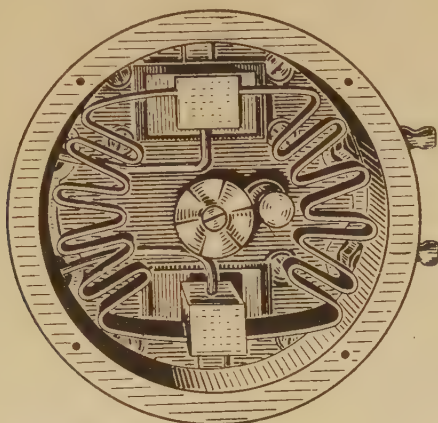


Fig. 970. Ansicht eines Blechwiderstandes von der Bodenfläche aus.

TABELLE I.

Maximale Strombelastung für Normalwiderstände.

Ohm	Bei Präzisions- widerstandsmessungen Amp.	Bei Strom- messungen Amp.
10^5	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
10^4	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
10^3	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
10^2	$1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-1}$
10	$3 \cdot 10^{-1}$	1
1	1	3
10^{-1}	3	10
10^{-2}	10	100
10^{-3}	30	300
10^{-4}	100	1000

Beim Arbeiten mit Normalwiderständen ist stets darauf zu achten, daß dieselben nicht mit zu starken Strömen belastet werden

dürfen. In Tabelle I auf S. 1569 sind die maximalen Strombelastungen für die verschiedenen Widerstandsbeträge der kleinen Modelle angegeben. Außerdem gibt es noch große Modelle mit eingebauten, gekühlten Petroleumbädern, die für die Messung starker Ströme bestimmt sind, sie werden für Beträge von 10^{-2} bis 10^{-5} Ohm hergestellt. 10^{-2} Ohm verträgt etwa 200 Amp. 10^{-3} Ohm 700 bis 1000 Amp. usw.

4. Widerstandskästen.

Nur für Messungen höchster Präzision müssen die Vergleichswiderstände aus Normalwiderstandsbüchsen zusammengestellt werden, im allgemeinen ist dieses Verfahren zu umständlich und zu kostspielig. Man verwendet Widerstandskästen, die von den großen Firmen in den Handel gebracht werden und einen hohen Grad von Genauigkeit besitzen. In Holzkästen mit Hartgummi-deckeln sind Widerstände nach Art eines Gewichtssatzes angeordnet, 1, 2, 3, 4 Ohm liegen in einer Reihe nebeneinander und bilden die erste Dekade; 10, 20, 30, 40 Ohm, die zweite usw. Die gebräuchlichen Widerstandskästen enthalten zwei bis sechs Dekaden, im letzteren Falle umfassen sie den Bereich von 0.1 Ohm bis 100.000 Ohm.

Das Ein- und Ausschalten der Widerstände geschieht entweder durch Stöpsel oder durch Kurbeln. Stöpsel haben den geringeren Übergangswiderstand (etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Ohm¹⁾) sind aber wenig übersichtlich, und es können durch unbeabsichtigte Lockerung eines Stöpsel leicht Fehler entstehen. Der Übergangswiderstand von Kurbeln ist etwas größer ($2 \cdot 10^{-4}$ Ohm²⁾), ist aber bei den neueren Konstruktionen so konstant, daß Fehler hierdurch nicht veranlaßt werden. Kurbelrheostaten sind sehr übersichtlich und schnell einzustellen, daher zum Messen rasch veränderlicher Widerstände gut geeignet. Die einzelnen Dekaden der Kurbelrheostaten sind aus lauter gleich großen Widerständen zusammengesetzt.

Die Art der Montierung in den Kästen ist bei Kurbel- und Stöpselwiderständen die gleiche. Die Enden jeder Widerstandsrolle werden zu den Kontaktklötzen geführt, die sich auf der Deckplatte des Kastens befinden (Fig. 971).

Drahtwiderstände werden bifilar gewickelt, um die Selbstinduktion niedrig zu halten, bei größeren Widerständen (> 100 Ohm) zeigt diese Wicklung aber eine störende Kapazität, deshalb wickelt man den Draht bifilar nur in kurzen Abschnitten auf und kehrt den Wicklungssinn oft um, so daß benachbarte Windungen keine großen Spannungsunterschiede aufweisen. Diese Wicklungsart

¹⁾ Kohlrausch: Wiedemanns Ann. **60**. 333 (1897).

²⁾ Diesselhorst: Zeitschr. f. Instrumentenk. **28**. 1 (1908).

wurde von *Chaperon* angegeben (1889) und bewährt sich auch bei Wechselstrommessungen. Für Arbeiten mit hochfrequentem Wechselstrom ist eine noch gründlichere Beseitigung der Selbstinduktion erforderlich¹⁾; die nach *Chaperon* gewickelten Drähte werden in mehrere Unterabteilungen zerlegt, die durch Fiberringe voneinander getrennt sind.

Die Stromstärke, die durch einen Widerstand von üblichen Dimensionen geschickt wird, soll bei Präzisionsmessungen $\frac{0.3}{\sqrt{R}}$ Amp.

nicht übersteigen, wenn R den Widerstand in Ohm bedeutet. Bei weniger genauen Messungen darf ohne Gefahr für den Widerstand kurze Zeit der fünf- bis zehnfache Strom hindurchgeschickt werden.

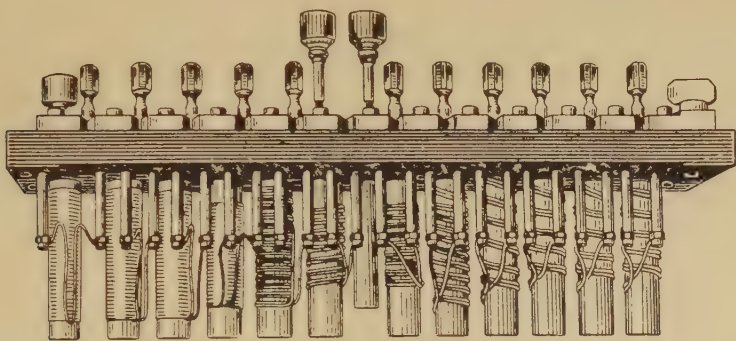


Fig. 971. Inneres eines Widerstandskastens.

Kurze starke Überlastung pflegt weniger zu schaden als schwache von langer Dauer. Die zulässige Maximalbelastung findet man auf den Widerstandskästen häufig angegeben.

5. Sehr große Widerstände.

Widerstände bis zu einigen Millionen Ohm können durch Platinierung von Porzellankörpern hergestellt werden (*Kundtsche Widerstände*²⁾). Kohlenstoff oder Gemische von Metalloxyden in Glas eingeschmolzen (*Multohm*³⁾), dünne Schichten von Graphit auf einer Glasspirale⁴⁾, dünne platierte Quarzfäden in Paraffinöl⁵⁾ ausgespannt, ergeben gleichfalls hohe Widerstände mit sehr geringem

¹⁾ *Wagner und Wertheimer*: Elektrotechn. Zeitschr. **24**. 613 und 649 (1913).

²⁾ *St. Lindeck*: Zeitschr. f. Instrumentenk. **20**. 175 (1900); **17**. 152 (1897).

³⁾ *W. Hofmann*: Zeitschr. f. techn. Phys. **1**. 256 (1920); *J. E. Lilienfeld* und *W. Hofmann*: Elektrotechn. Zeitschr. **41**. 870 (1920).

⁴⁾ *F. Skaupy und H. Ewest*: Zeitschr. f. techn. Phys. **1**. 197 (1920).

⁵⁾ *J. J. Trayne*: Phys. Rev. (2.) **17**. 415 (1921).

Temperaturkoeffizienten. Siliciumwiderstände (Siliciumcarbid) als Stäbe und Röhren werden auch verwendet, ihr Widerstand sinkt bei hoher Spannung.

6. Spezifischer Widerstand und spezifisches Leitvermögen.

Der Widerstand (R) eines Leiters ist direkt proportional seiner Länge (l) umgekehrt proportional seinem Querschnitt (q). Der Widerstand eines Leiterstückes von 1 cm Länge und 1 cm² Querschnitt ist der spezifische Widerstand (ρ) des betreffenden Leiters, sein reziproker Wert heißt das spezifische Leitvermögen (κ).

$$R = \rho \frac{l}{q}; \kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{q} \cdot \frac{1}{R}.$$

7. Widerstand zusammengesetzter Leiter.

Werden mehrere Widerstände $r_1, r_2, r_3 \dots$ hintereinander geschaltet, so ist der Gesamtwiderstand gleich der Summe der Einzelwiderstände:

$$R = r_1 + r_2 + r_3 \dots^1)$$

Werden mehrere Widerstände parallel geschaltet, so ist

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} \dots^1),$$

d. h. die Gesamtleitfähigkeit ist gleich der Summe der Einzelleitfähigkeiten.

Schon Ohm hat darauf hingewiesen, daß zum Widerstand einer Stromleitung nicht nur der äußere Widerstand der Leitung (R_a) gehört, sondern auch der innere Widerstand des Elementes (R_i)²).

$$R = R_a + R_i.$$

Werden n -Elemente (Akkumulatoren) hintereinander geschaltet, so ist der innere Widerstand gleich $n \cdot R_i$

$$J = \frac{n E}{R_a + n R_i}.$$

Werden n Elemente nebeneinander geschaltet, so ist bei gleicher elektromotorischen Kraft der Widerstand n mal so klein, als der des einzelnen Elementes.

$$J = \frac{E}{R_a + \frac{R_i}{n}}.$$

¹⁾ Folgt aus den Kirchhoffschen Regeln.

²⁾ Bestimmung des inneren Widerstandes von Elementen siehe Absatz 21 c.

8. Temperaturkoeffizient des Widerstandes.

Der spezifische Widerstand eines Metalls wächst mit zunehmender Temperatur. Die Zunahme des Widerstandes eines Leiters pro Grad Temperaturerhöhung, ausgedrückt als Bruchteil des Widerstandes bei 0° heißt Temperaturkoeffizient (α) des Widerstandes. In den meisten Fällen wird der Widerstand bei t Grad hinreichend genau dargestellt durch die Formel:

$$R_t = R_0 (1 + \alpha t).$$

Zur genaueren Darstellung des Widerstandes wählt man die quadratische Temperaturformel:

$$R_t = R_0 (1 + \alpha t + \beta t^2),$$

wobei α und β zwei für das Material charakteristische Konstanten bedeuten.

TABELLE II.

Spezifischer Widerstand (ρ) bei 18° und sein
mittlerer Temperaturkoeffizient (α) zwischen
0 und 100°.

$10^4 \cdot \rho_{18}^{(1)}$			$\alpha^{(2)}$	$10^4 \cdot \rho_{18}$			α	$10^4 \cdot \rho_{18}$			α
<i>Reine Metalle.</i>											
Ag	0.016	4.4	Ir	0.053	4.1	Pd	0.107	3.8			
Al	0.029	4.7	K	0.070	5.8	Pt	0.107	3.92			
Au	0.023	4.0	Li	0.093	4.9	Rh	0.060	4.4			
Bi	1.20	4.5	Mg	0.046	4.0	Sb	0.45	4.7			
Cd	0.076	4.2	M	0.047	4.6	Sn	0.113	4.6			
Co	0.090	6.6	Na	0.049	5.5	Ta	0.12	3.5			
Cu	0.017	4.3	Ni	0.070	6.7	Tl	0.190	4.0			
Fe	0.086	6.6	Os	0.1	4	Wo	0.056	4.8			
Hg	0.958	0.99	Pb	0.21	4.2	Zn	0.060	4.2			
<i>Legierungen.</i>											
Cekas	1.00	+0.5	Man-			Platin-					
Kon-			ganin	0.43	± 0.02	silber	0.27	0.2			
stan-			Nik-			Platin-					
tan	0.50	± 0.05	kelin	0.40	+0.2	rhod.	0.20	1.7			
Krup-			Patent-								
pin	0.85	+0.7	nickel	0.34	0.2						

1) Diese Zahl gibt den Widerstand eines Drahtes von 1 m Länge und 1 mm² Querschnitt.

2) Das Maximum des mittleren Temperaturkoeffizienten

$$\alpha = 10 (\rho_{100} - \rho_0) / \rho_0.$$

In der Nähe des absoluten Nullpunktes der Temperatur wird der Widerstand von Metallen verschwindend klein. *Kamerlingh Onnes* fand für einen Quecksilberfaden, den Widerstand beim Eispunkt gleich 172.7 Ohm, bei $+ 3^{\circ}$ absolut (erreicht durch flüssiges Helium) gleich $3 \cdot 10^{-6}$ Ohm.

Reine Metalle haben ein kleines Leitvermögen aber einen großen Temperaturkoeffizienten, bei Legierungen ist es umgekehrt (Tabelle II auf S. 1573). Man verwendet daher Legierungen zur Herstellung von Meß- und Vorschaltwiderständen, während man für Widerstandsthermometer reine Metalle nimmt.

TABELLE III.

Spezifischer Widerstand (ρ) einiger Isolatoren, die beim Bau von Apparaten verwendet werden¹⁾.

	ρ_{22}		ρ_{22}
Schiefer	$1 \cdot 10^{-8}$	Quarz $\perp$ Achse	$2 \cdot 10^{-16}$
Elfenbein.	$2 \cdot 10^{-8}$	Wachs	$1 \cdot 10^{-14}$
Fiber	$1 \cdot 10^{-9}$	Porzellan	$3 \cdot 10^{-14}$
Paraffiniertes Walnuß-		Schellack	$1 \cdot 10^{-16}$
holz	$1 \cdot 10^{-10}$	Paraffin	$1 \cdot 10^{-16}$
Celluloid	$2 \cdot 10^{-10}$	Ambroid	$5 \cdot 10^{-16}$
Paraffiniertes Maha-		Kolophonium	$5 \cdot 10^{-16}$
goniholz	$4 \cdot 10^{-13}$	Schwefel	$1 \cdot 10^{-17}$
Gewöhnliches Glas . .	$5 \cdot 10^{-13}$	Hartgummi	$1 \cdot 10^{-18}$
Quarz $\parallel$ Achse	$1 \cdot 10^{-14}$	Quarzglas.	$5 \cdot 10^{-18}$

Kohle und alle elektrolytisch leitenden Substanzen haben einen negativen Temperaturkoeffizienten, ihr Widerstand sinkt mit steigender Temperatur.

I. Bestimmung des elektrischen Widerstandes metallischer Leiter.

9. Widerstandsbestimmung durch Substitution.

In den Stromkreis einer konstanten elektromotorischen Kraft (Akkumulator, galvanisches Element) legt man den zu messenden Widerstand und ein Galvanometer. Durch einen Vorschaltwiderstand oder durch einen Nebenschluß wird dafür gesorgt, daß das Galvanometer einen Ausschlag von passender Größe zeigt. Dann ersetzt man den zu messenden Widerstand durch einen Wider-

¹⁾ Gemessen bei 22° und gewöhnlichem Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre. Mit wachsender Temperatur nehmen diese Werte ab, auch wird der Widerstand durch den Zustand der Oberfläche beeinflusst.

standskasten und stöpselt so lange Widerstände ein oder aus, bis das Galvanometer den gleichen Ausschlag zeigt.

Fig. 972 zeigt ein Schaltungsschema für die Widerstandsbestimmung durch Substitution. Durch den sechsnäpfigen Umschalter (U) wird abwechselnd der zu untersuchende Widerstand (R_x) und der Vergleichswiderstand (R) eingeschaltet.

Will man kleine Widerstände nach dieser Methode bestimmen, so darf das Galvanometer keinen großen Widerstand besitzen, da sonst kleine äußere Widerstandsänderungen keinen Einfluß auf den Galvanometerausschlag haben.

Die Genauigkeit dieser Methode ist durch die Sicherheit und Reproduzierbarkeit der Einstellung des benutzten Instrumentes begrenzt. Messungen, die genauer als 1‰ sein sollen, können auf diese Weise nicht gemacht werden.

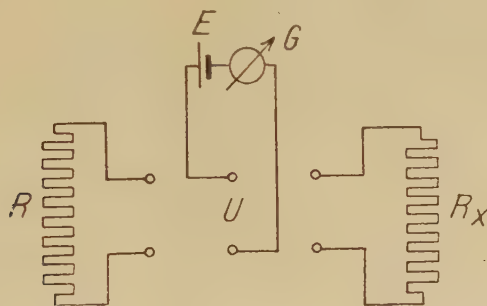


Fig. 972. Widerstandsbestimmung durch Substitution.

10. Widerstandsbestimmung mit dem Differentialgalvanometer.

Das Differentialgalvanometer besitzt zwei Spulen gleichen Widerstandes, die aus gleicher Entfernung auf eine Magnetnadel wirken. Schickt man einen Strom durch beide Spulen, derart, daß die Spulen in entgegengesetzter Richtung vom Strome durchflossen werden, so erhält man keine Ablenkung der Magnetnadel. Schaltet man vor die eine Spule den zu messenden Widerstand, vor die andere Spule einen Widerstandskasten, so erhält man nur dann keinen Ausschlag, wenn der gestöpselte Widerstand dem unbekannten Widerstand gleich ist.

Fig. 973 zeigt das Schaltungsschema der Differentialmethode in der von *Kohlrausch*¹⁾ angegebenen Form mit übergreifenden Nebenschluß. g_1 und g_2 sind die beiden Galvanometerwicklungen, R_1 und R_2 die beiden zu vergleichenden Widerstände, R ein Regulier-

¹⁾ *Kohlrausch*: Berl. Ber. 1883. S. 465; *Wiedemanns Ann.* 20. 76 (1883).

widerstand. Durch diese Schaltung werden die Zuleitungswiderstände vollständig eliminiert, so daß man sie nicht zu kennen braucht; das ist besonders für die genaue Messung kleiner Widerstände von Bedeutung. Die Verbindungsleitung zwischen R_1 und R_2 wird zu jedem der beiden Widerstände hinzugenommen.

Die Differentialmethode ist besonders geeignet für die genaue Vergleichung gleicher Widerstände. Sie wird in der physikalisch-technischen Reichsanstalt angewendet bei der Vergleichung der Quecksilberwiderstände mit den Manganinnormalen (Büchsen von 1 Ohm). Diese Widerstandsmessungen werden mit einer Genauigkeit von 1 Millionstel ausgeführt.

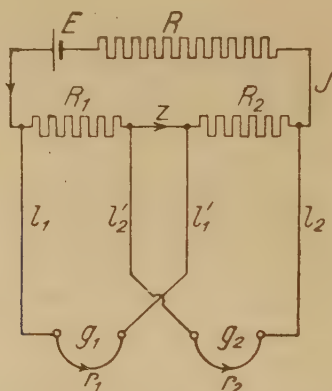


Fig. 973. Differentialgalvanometer (Schaltungsschema).

11. Widerstandsbestimmungen in der Wheatstoneschen Brücke.

Die wichtigste Methode zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes ist die Methode der *Wheatstoneschen Brücke*; bei Verwendung von Gleichstrom dient sie zur Bestimmung des Widerstandes metallischer Leiter, mit Wechselstrom und einem geeigneten Nullinstrument ist sie grundlegend für die Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit.

a) Prinzip der *Wheatstoneschen Brücke*.

Bietet man dem elektrischen Strome zwei Wege (Fig. 974) mit beliebigen Widerständen, so fällt längs beider Wege das Potential ab von dem Werte, den es im Verzweigungspunkte *A* besitzt, bis zu dem Werte im Punkt *B*. Zu jedem Punkt *X* der einen Leitung gibt es auf der zweiten Leitung einen Punkt *Y* von gleichem Potential. Werden zwei solche Punkte gleichen Potentials durch ein Galvanometer miteinander verbunden, so zeigt dieses keinen Strom an.

Ist die Brücke XY stromlos, so herrscht zwischen AX und AY die gleiche Spannung (E_1), zwischen BX und BY herrscht ebenfalls gleiche Spannung (E_2). Nach dem *Ohmschen Gesetz* ist:

$$E_1 = J_1 R_1 = J_2 r_1,$$

$$E_2 = J_1 R_2 = J_2 r_2.$$

Durch Division beider Gleichungen erhält man die Proportion:

$$R_1 : R_2 = r_1 : r_2.$$

Diese Beziehung bleibt auch gültig, wenn man Stromanzeiger und Stromquelle miteinander vertauscht. Sind drei Widerstände der

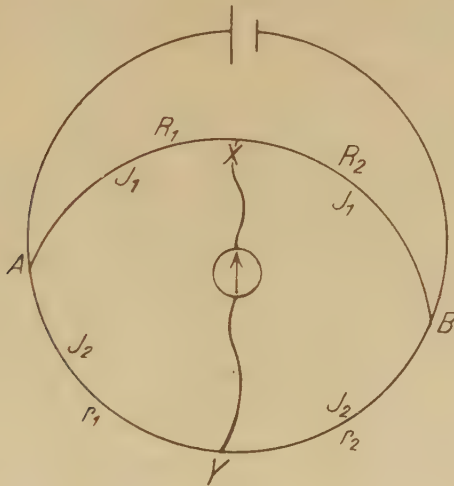


Fig. 974. Prinzip der *Wheatstoneschen* Brücke.

Wheatstoneschen Brückenordnung bekannt, so kann der vierte Widerstand aus obiger Gleichung leicht berechnet werden.

b) Brücke mit gleichen Widerstandsparen.

Hat man in den Zweigen R_1 und R_2 zwei gleiche Widerstände, in r_1 den unbekannten Widerstand und in r_2 einen Widerstandskasten, so ist r_2 solange zu stöpseln, bis ein Galvanometer in der Brücke keinen Strom anzeigt. Der Kasten gibt dann direkt den gesuchten Widerstand.

c Meßdraht.

Für die Widerstände R_1 und R_2 wählt man im allgemeinen einen über eine Teilung ausgespannten Draht, die Verschiebung eines Gleitkontaktes auf ihm ändert dann das Verhältnis R_1 zu R_2 .

In vielen Fällen genügt ein gerader Draht von 1 *m* Länge aus Neusilber, Konstantan oder ähnlichem Material. Für Präzisionsmessungen wird am besten ein Meßdraht aus Platiniridium verwendet. Auch Drähte aus „nichtrostendem“ Stahl V-2-A von *Krupp* haben sich neuerdings gut bewährt.

Die Schneide des beweglichen Kontaktes wird aus dem gleichen Material hergestellt. Der Schleifkontakt funktioniert sicherer, wenn er direkt mit der Stromquelle (nicht mit dem Galvanometer) verbunden wird.

Die Genauigkeit der Widerstandsmessung ist am größten bei Einstellung in der Nähe der Meßdrahtmitte, da dort der Einstellungsfehler (etwa 0.1 Teilstrich) prozentual am wenigsten ausmacht. Der Vergleichswiderstand muß also nach Möglichkeit so gewählt werden, daß der mittlere Teil des Meßdrahtes für die Einstellung in Frage kommt.

d) Walzenbrücke.

Die Genauigkeit der Messungen wird verbessert, wenn man einen längeren Meßdraht benutzt oder beide Enden des Meßdrahtes mit konstanten Zusatzwiderständen verbindet. Ein gerade ausgespannter Draht von mehr als 1 *m* Länge würde sich unhandlich erweisen, man verwendet lieber die von *Kohlrausch* angegebene Walzenbrücke. Bei dieser ist ein langer Meßdraht in zehn Windungen auf eine Walze aus isolierendem Material gewickelt. Auf der Walze schleift ein Kontakträdchen, das auf einer vor der Walze befindlichen, in zehn Teile geteilten Achse läuft.

e) Kalibrieren des Meßdrahtes.

Metalldrähte sind niemals vollkommen gleichmäßig, und man darf nicht ohne weiteres voraussetzen, daß gleiche Abschnitte eines Drahtes genau gleiche Widerstände besitzen. Jeder Meßdraht muß daher sorgfältig kalibriert werden.

Am schnellsten und bequemsten kalibriert man mit Hilfe eines guten Stöpselrheostaten. Man verbindet Meßdraht und Rheostat nach dem Schema der *Wheatstoneschen* Brückenschaltung und ermittelt die Korrekturen für die verschiedenen Widerstandsverhältnisse. Die so gefundenen Korrektionswerte (als Ordinaten) und die zugehörigen Teilstriche der Meßdrahtskala (als Abszissen) werden zu einer Kurve zusammengestellt, aus der die notwendigen Korrekturen für jeden Punkt des Meßdrahtes leicht abzulesen sind.

Ist kein genauer Rheostat zum Vergleich vorhanden, so kann die Kalibrierung nach der Methode von *Strouhal* und *Barus*¹⁾

¹⁾ *Wiedemanns Ann.* **10.** 326 (1880).

ausgeführt werden. Man stellt sich dazu eine Reihe (etwa zehn Stück) von nahezu gleichen Drahtwiderständen her (r), die durch Quecksilbernäpfe hintereinander geschaltet werden (Fig. 975). Man vergleicht eines dieser Widerstandsstücke mit den verschiedenen Strecken des Meßdrahtes, indem man das erste Stück nach jeder Bestimmung um einen Platz verschiebt. So erhält man auf dem Draht lauter Stücke von gleichem Widerstande.

f) S c h a l t u n g.

Die Schaltung für die Widerstandsmessungen in der *Wheatstoneschen* Brücke ist nach dem in Fig. 974 angegebenen Schema leicht auszuführen; es wurde schon darauf hingewiesen, daß Stromquelle und Galvanometer miteinander vertauscht werden können. Man verbindet die Stromquelle gern direkt mit dem Schleifkontakt, weil dieser dann sicherer funktioniert.

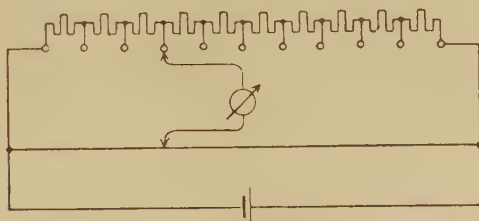


Fig. 975. Kalibrierung eines Drahtes nach *Strouhal* und *Barus*.

In den Zweig, der die Stromquelle (Akkumulator) enthält, wird ein einfacher, federnder Kontakt eingeschaltet, damit der Strom stets nur für den Augenblick geschlossen ist, während man das Galvanometer beobachtet. Will man kleine Widerstände messen, so wird die Stromquelle durch einen Vorschaltwiderstand reguliert, da zu starke Ströme störende Wärme erzeugen. Ist die Größenordnung des zu messenden Widerstandes noch nicht annähernd bekannt, so ist es ratsam, das Galvanometer zuerst durch einen Vorschaltwiderstand unempfindlich zu machen. Erst nachdem eine annähernd richtige Brückeneinstellung gefunden ist, entfernt man den Vorschaltwiderstand und führt die Messung bei voller Galvanometerempfindlichkeit zu Ende.

Man achte auf guten Kontakt aller Stromverbindungen; wo Klemmschrauben angewendet werden, Sorge man für blanke Oberflächen der Drahtenden und ziehe die Schrauben fest an; eine Verbindung durch Quecksilbernäpfe ist nur dann widerstandsfrei, wenn die das Quecksilber berührenden Metalle (Messing, Kupfer, Platin) amalgamiert sind.

12. Bestimmung kleiner Widerstände in der Thomsonbrücke.

Sind die zu messenden Widerstände so klein, daß die Leitungswiderstände ihnen gegenüber in Betracht kommen, dann kann die gewöhnliche *Wheatstonesche* Brückenschaltung nicht mehr angewendet werden. Man benutzt an ihrer Stelle die von *Thomson* angegebene Doppelbrücke, deren Schaltungsschema in Fig. 976 dargestellt ist. Die zu vergleichenden Widerstände MN und PQ sind mit den veränderlichen Widerständen A und B zu einer *Wheatstoneschen* Brückenordnung vereinigt. Außer der direkten Verbindung zwischen den Enden N und P besteht noch eine weitere Verbindung durch zwei veränderliche Widerstände (Schleifdraht) a und b . Die Quotienten $\frac{a}{b}$ und $\frac{A}{B}$ werden immer

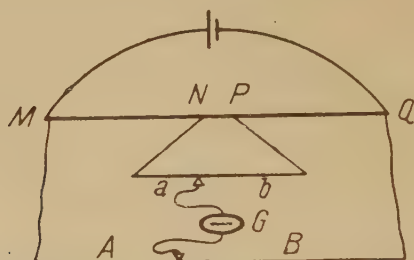


Fig. 976. Thomsonbrücke zur Bestimmung kleiner Widerstände.

gleich gehalten. Stromlosigkeit des Galvanometers tritt dann ein, wenn

$$\frac{MN}{PQ} = \frac{A}{B} = \frac{a}{b}.$$

Beweis: Es fließen in MN und PQ , in a und b , in A und B je gleiche Ströme, die mit J_0 , i , J bezeichnet seien. Wenn das Galvanometer stromlos ist, so müssen die Spannungsdifferenzen von M bis zu den beiden Anlegestellen der Galvanometerleitung einander gleich sein. (E_1), ebenso diejenigen von Q zum Galvanometer (E_2).

$$MN \cdot J_0 + ai = AJ$$

$$PQ \cdot J_0 + bi = BJ,$$

$$\frac{MN \cdot J_0}{AJ} + \frac{ai}{AJ} = 1$$

$$\frac{PQ \cdot J_0}{BJ} + \frac{bi}{BJ} = 1,$$

da

$$\frac{a}{A} = \frac{b}{B}$$

gehalten wird, so folgt

$$\frac{M N}{P Q} = \frac{A}{B}.$$

Die Zuleitungswiderstände müssen klein sein gegen a , b und A , B , aber nicht gegen die kleinen Widerstände MN und PQ .

13. Apparate zur Widerstandsmessung.

Wheatstonesche Brückenschaltungen werden von vielen großen Firmen als fertige Apparaturen in den Handel gebracht¹⁾. Die Stromquelle, das Galvanometer und der zu bestimmende Wider-

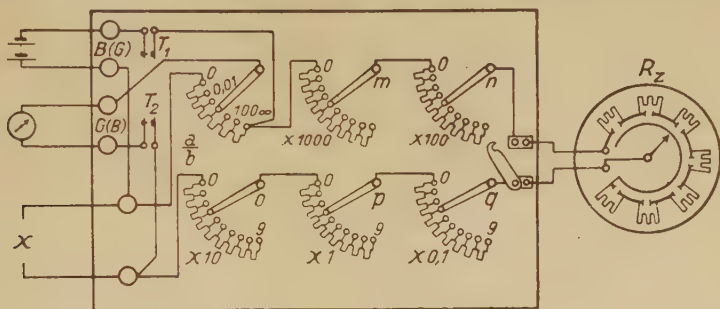


Fig. 977. Meßbrücke von Siemens & Halske.

stand werden an den bezeichneten Stellen angeschaltet, dann kann man sofort die Messung ausführen. Es gibt einfache Modelle dieser Art, die einen ausgespannten Meßdraht mit Gleitkontakt enthalten und einen Stöpselrheostaten als Vergleichswiderstand, besser sind Modelle mit *Kohlrauschscher* Walzenbrücke.

Bei dem sogenannten *Universalgalvanometer* ist der Meßdraht auf dem kreisförmigen Umfang der Grundplatte angeordnet, darüber befinden sich die Vergleichswiderstände, das als Nullinstrument dienende Zeigergalvanometer füllt den mittleren Raum aus. Nach Einstecken oder Herausnehmen einiger Stöpselkontakte kann das Instrument als Ampere- und Voltmeter benutzt werden.

Meßbrücken für genaue Messungen enthalten keinen Schleifdraht, sondern nur Kurbel- oder Stöpselwiderstände. Fig. 977 zeigt das Schema einer Meßbrücke von *Siemens & Halske* mit Kurbelwiderständen. Für den Fall, daß Widerstände

¹⁾ Siemens & Halske, O. Wolff, Hartmann u. Braun u. a.

gemessen werden sollen, bei denen die Zuleitungen nicht zu vernachlässigen sind, wird ein Zusatzkasten R_z geliefert, der eine Reihe von festen Widerständen und einen Schleifdraht enthält. Man mißt zunächst die Zuleitungen kurz geschlossen allein mit Hilfe von R_z ; bei der eigentlichen Messung läßt man die Einstellung von R_z unverändert, dann ergibt die Einstellung an der Brücke den Wert des zu messenden Widerstandes ohne die Zuleitungen.

Auch die Thomsonbrücke wird als fertiger Apparat in den Handel gebracht.

Kompensationsapparate oder Kompensatoren sind Widerstandsapparate, die in erster Reihe dazu dienen, absolute Beträge von elektromotorischen Kräften bzw. Spannungsdifferenzen

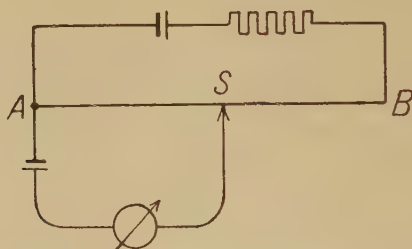


Fig. 978. Einfachste Kompensationseinrichtung mit Schleifdraht.

zu messen. An einem genau bekannten Bruchteil eines von bekanntem Strome durchflossenen Widerstandes wird die Spannung abgenommen und mit Hilfe eines Galvanometers gegen eine unbekannte Spannung kompensiert¹⁾, dieser Bruchteil muß kontinuierlich oder wenigstens in kleinen Stufen veränderlich sein. Als einfachste Kompensationseinrichtung benutzt man einen Schleifdraht, wie er für die *Wheatstonesche* Brücke gebraucht wird (Fig. 978²⁾ für genaue Messungen sind verschiedene Typen von Präzisionsapparaten konstruiert worden³⁾.

Kompensationsapparate lassen sich auch für Widerstandsmessungen verwenden, die Widerstandsmessung kommt dann wie jede andere Messung mit diesem Apparat auf eine Spannungsmessung hinaus. Man schaltet den unbekannten Widerstand R_x und einen bekannten Widerstand R_n hintereinander, bestimmt die

¹⁾ J. C. Poggendorf: *Poggendorfs Ann.* **54**, 161 (1841).

²⁾ Kompensationsschaltung nach *Du Bois-Reymond* (1862).

³⁾ Kompensator von *Feussner*: *Zeitschr. f. Instrumentenk.* **10**, 113 (1890); **21**, 227 (1901); Kompensator von *Raps*: *Elektrotechn. Zeitschr.* **1895**, S. 507; *Zeitschr. f. Instrumentenk.* **15**, 215 (1895); Kompensator von *Diesselhorst*: *Zeitschr. f. Instrumentenk.* **28**, 1 (1908).

Spannungen E_x und E_n mit Hilfe des Kompensators und berechnet den unbekannten Widerstand:

$$E_x = J R_x; \quad E_n = J R_n;$$

$$R_x = \frac{E_x}{E_n} R_n.$$

Manche Kompensationsapparate, z. B. der *Feussnersche* Kompensator in der Ausführung von *Otto Wolff*¹⁾ können auch gleichzeitig als *Wheatstonesche* Brücke benutzt werden. Solche Doppelapparate sind in vielen Fällen bequem und für Präzisionsmessungen sehr geeignet.

Ohmmeter sind technisch Instrumente, haben also nur begrenzte Meßgenauigkeit. Der Wert des zu messenden Widerstandes in Ohm kann durch eine Zeigereinstellung direkt abgelesen werden.

Ohmmeter mit einer Spule sind Amperemeter, die in einen Zweig einer *Wheatstoneschen* Brückenschaltung liegen. Man macht zunächst eine Einstellung ohne den unbekannten Widerstand und bringt mit Hilfe einer Reguliervorrichtung den Zeiger auf Null, dann kann der Wert des eingeschalteten Widerstandes sofort abgelesen werden. Durch eine Kurbel kann die für die Größenordnung des Widerstandes passende Empfindlichkeit eingestellt werden.

Außerdem sind noch verschiedene andere Ohmmetertypen in Gebrauch²⁾.

14. Bestimmung eines Galvanometerwiderstandes.

Der Widerstand eines Galvanometers kann nach jeder der üblichen Methoden bestimmt werden, wenn man ein zweites stromanzeigendes Instrument zur Verfügung hat. Man kann aber auch ohne dieses zweite Instrument zum Ziele kommen und das Galvanometer selbst zur Messung seines eigenen Widerstandes benutzen.

Man schließt eine konstante elektromotorische Kraft erst durch das Galvanometer allein, darauf schaltet man einen variablen Widerstand vor das Galvanometer und verändert diesen solange, bis der Ausschlag des Galvanometers auf die Hälfte sinkt. Galvanometerwiderstand und Vorschaltwiderstand sind dann einander gleich $\left(\frac{J}{2} = \frac{E}{2 R} \right)$.

Ein empfindliches Galvanometer darf natürlich nicht direkt mit den Polen eines Akkumulators oder Elementes verbunden

¹⁾ Zeitschr. f. Instrumentenk. **23**. 301 (1903).

²⁾ Siehe *G. Keinath*: Die Technik der elektrischen Meßgeräte. München und Berlin. Oldenburg. 1922,

werden. Man schließt das Element durch einen großen Widerstand (100, 1000 oder 10.000 Ohm) und bringt das Galvanometer so in den Nebenschluß, daß nur ein kleiner Bruchteil der elektromotorischen Kraft an seinen Enden liegt.

Auch in der *Wheatstoneschen* Brücke kann man den Galvanometerwiderstand bestimmen, ohne einen zweiten Stromanzeiger zu benutzen. Bildet das Galvanometer einen der vier Zweige der *Wheatstoneschen* Brückenordnung, deren Widerstände in der das Gleichgewicht bestimmenden Proportion stehen, so ändert sich der Ausschlag des Galvanometers nicht, wenn die Verbindungsbrücke geöffnet oder geschlossen wird, weil diese ja stromlos ist und an der Stromverteilung nichts ändern kann (Methode von *Thomson*).

15. Messung sehr großer Widerstände.

Sehr große Widerstände ($> 10^7$ Ohm) können nach den üblichen Methoden bestimmt werden; man braucht dazu Galvanometer

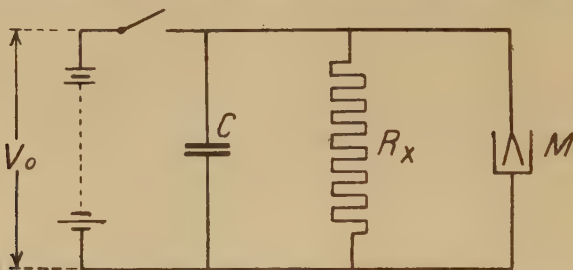


Fig. 979. Schaltung für die Messung großer Widerstände nach *Jaeger* und *Hinze*.

von hoher Stromempfindlichkeit, Batterien von hoher Spannung und große Vergleichswiderstände (*Kundtsche* Widerstände sind zu diesem Zwecke genügend genau). In der *Wheatstoneschen* Brücke kann man noch Widerstände bis zu 10^9 Ohm messen, wenn man zwei Zweigen das Verhältnis 1 : 1000 gibt und als Vergleichswiderstand eine Million Ohm nimmt.

Für extrem große Widerstände ist die Methode der Kondensatorentladungen geeignet (*W. v. Siemens*). Ein geladener Kondensator von der Kapazität C wird durch den unbekannten großen Widerstand R_x geschlossen. Dabei sinkt das Potential des Kondensators in der Zeit t von V_1 auf V_2 . Es gilt die Gleichung:

$$R_x = \frac{1}{C} \frac{t}{\log \frac{V_1}{V_2}} \quad ^1).$$

¹⁾ Der Spannung V entspricht die Entladungsstromstärke $\frac{V}{R}$, also im Zeitelement dt die abfließende Elektrizitätsmenge $dt \cdot \frac{V}{R}$. Dieser Verlust drückt sich andererseits aus als $-CdV$. Gleichsetzen und Integrieren liefert den obigen Ausdruck.

Bei sehr großen (Isolations-) Widerständen ist der Ladungsverlust des Kondensators und damit sein Eigenwiderstand R_0 gesondert zu bestimmen. R_0 und R_x in Parallelschaltung ergeben den Widerstand R' .

$$\frac{1}{R'} = \frac{1}{R_0} + \frac{1}{R_x}.$$

Diese Methode gibt richtige Werte nur für solche Materialien, deren *Ohmscher* Widerstand von der angelegten Spannung unabhängig oder linear abhängig ist. Verbesserungen und Verallgemeinerungen der Kondensatormethode sind von *R. Jaeger* und *W. Hinze* angegeben worden¹⁾.

II. Bestimmung der Leitfähigkeit von Elektrolyten.

16. Elektrolytische Stromleitung.

Lösungen von Salzen, Säuren und Basen sowie reine Salze und Salzgemische in geschmolzenem Zustand sind Elektrolyte oder Leiter zweiter Klasse²⁾. Der elektrische Strom in einem Elektrolyten ist bedingt durch die Wanderung der freien Ionen im Lösungsmittel; die positiven Ionen wandern von der Anode zur Kathode, die negativen in entgegengesetzter Richtung. Eine Lösung leitet den elektrischen Strom um so besser, je zahlreicher die Ionen vorhanden sind, und je kleiner die Reibung ist, die die Ionen bei ihrer Wanderung erfahren.

Die spezifische Leitfähigkeit (κ), das Leitvermögen eines Zentimeterwürfels, wird definiert als das Reziproke des spezifischen Widerstandes:

$$\kappa = \frac{l}{q} \cdot \frac{1}{R} \quad (\text{vgl. Absatz 6}).$$

Das Leitvermögen der bestleitenden wässrigen Lösungen erreicht noch nicht den Wert 1, das der Salzschnmelzen ist etwa fünfmal so groß.

17. Galvanische Polarisation.

Bei der elektrolytischen Stromleitung findet eine Verschiebung der Materie statt, und an den Grenzflächen von Leitern erster und zweiter Klasse, an den Elektroden, spielen sich eigentümliche Prozesse ab, die primär in einer Auflösung der Elektroden oder

¹⁾ Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern. 3. 2. Heft, 177 (1924).

²⁾ Elektrolytische Stromleitung ist auch bei festen Stoffen nachgewiesen worden, z. B. bei Glas und manchen festen Salzen. Vgl. *Jaffé*: : Ann. d. Phys. 72. 461 (1923).

einer Abscheidung von Ionen des Elektrolyten bestehen, sich aber häufig durch sekundäre Reaktionen zwischen Elektrolyt und abgetrenntem Produkt komplizieren.

Durch diese elektrolytischen Prozesse wird die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden häufig verändert, indem ein zweites Metall sich auf einer Elektrode niederschlägt, oder ausgeschiedene Gase sich in ihr lösen (okkludieren). Oft auch ändert sich die Zusammensetzung des die Elektroden umspülenden Elektrolyten. In allen diesen Fällen beobachtet man das Auftreten einer elektromotorischen Gegenkraft, der sogenannten *galvanischen Polarisation*. Diese elektromotorische Gegenkraft hat eine scheinbare Ungültigkeit des *Ohmschen* Gesetzes zur Folge, der Widerstand erscheint zu groß.

Die Potentialsprünge, die an den Phasengrenzen Metall/Flüssigkeit auftreten, müssen bei Bestimmung des elektrolytischen Leitvermögens stets berücksichtigt werden; besser ist es, wenn es gelingt, das Auftreten der störenden Polarisation während der Messung ganz zu vermeiden.

18. Leitfähigkeitsbestimmung mit Wechselstrom.

Bei Verwendung von Wechselstrom genügend hoher Frequenz werden die durch jeden Stromstoß hervorgerufenen Veränderungen der Elektroden durch den darauf folgenden Stoß in entgegengesetzter Richtung wieder rückgängig gemacht, so daß praktisch keine Polarisation auftritt, wenn geeignete Elektroden (siehe Absatz 22) verwendet werden.

Kohlrausch bestimmte die elektrolytische Leitfähigkeit in einer *Wheatstoneschen* Brückenordnung, die von Wechselstrom durchflossen war. Als Nullinstrument für Wechselstrom wurde das *Bellsche* Telephon verwendet. Diese *Kohlrauschsche* Methode mit Wechselstrom und Telephon ist auch heute noch grundlegend für Leitfähigkeitsbestimmungen an Elektrolyten, die Neuerungen der modernen Physik betreffen im wesentlichen nur die Wechselstromquelle und das Nullinstrument.

19. Stromquellen für Wechselstrom.

a) Induktionsapparat mit federndem Unterbrecher.

Zur Erzeugung des Wechselstromes für Leitfähigkeitsmessungen kommen vor allem Induktionsapparate in Betracht. Man benutzt am besten kleine Induktorien, die von einem Akkumulator gespeist werden. Die Verwendung von großen Induktorien ist unzweckmäßig, da stärkere Ströme stärkere Polarisation

bedingen und störende Stromwärme erzeugen. Man schaltet daher stets einen regulierbaren Widerstand in den Primärstromkreis, um die Stromstärke so gering wie möglich zu halten.

Sehr geeignet sind die kleinen Induktionsapparate, die für medizinische Zwecke in den Handel kommen, doch ist darauf zu achten, daß der Unterbrecher gut federt und schnell schwingt; schnelle Schwingungen erzeugen im Telephon hohe Töne, für die das menschliche Ohr besonders empfindlich ist. Ein feiner hoher „Mückenton“ ist besonders geeignet.

Gute Resultate erhält man mit dem in Fig. 980 dargestellten Unterbrecher, er besteht aus einer ziemlich starken Stahlfeder, die zwischen dem Eisenkern des Induktoriums und einer dünnen Platinspirale hin und her schwingt. Der Eisenkern des Induktoriums darf dabei von der Feder nicht berührt werden. Die so erhaltenen

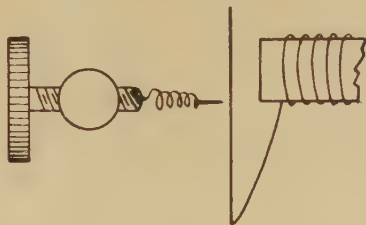


Fig. 980. Gut federnder Unterbrecher.

Wechselströme sind von bemerkenswerter Symmetrie¹⁾, und das störende Unterbrechergeräusch bleibt in mäßigen Grenzen.

Die Unterbrechung kann statt durch Federkraft auch elektromagnetisch bewirkt werden, das ist der Fall bei den sogenannten „S u m m e r n“, die ebenfalls im Handel erhältlich sind, und einen vorteilhaft hohen Telephonton liefern.

Einen besonders leisen Gang hat der von *Nernst*²⁾ konstruierte Saitenunterbrecher; ein feiner Stahldraht, der an der Kontaktstelle durch einen Platindraht unterbrochen wird, bildet hier das schwingende System.

Das Induktorium soll nur während der Messung in Betrieb sein, da unnötige Wärmewirkungen des Stromes vermieden werden müssen, außerdem ist es wichtig, den Kontakt zu schonen, der auf die Dauer durch den Öffnungsfunken verdorben wird. Stärkere Unterbrechungsfunken werden verhindert durch das Parallelschalten eines Kondensators. Als einfachen elektrolytischen Kondensator wählt man zwei Aluminiumbleche, die in eine Sulfat-

¹⁾ *R. Lorenz* und *H. Klauer*: Zeitschr. f. anorg. Chem. **136**. 121 (1924).

²⁾ *W. Nernst*: Zeitschr. f. phys. Chem. **14**. 622 (1894).

lösung oder in Seifenwasser tauchen. Fig. 981 zeigt die Parallelschaltung von zwei solchen Kondensatorzellen. Im allgemeinen genügt eine Zelle, man rechnet eine Zelle auf je 5 Volt Primärspannung.

b) Induktionsapparat mit Glimmlampe.

Das Geräusch des Unterbrechers ist immer störend und erschwert das Erkennen des Tonminimums im Telephon. Auch wenn der Unterbrecher gut federt, und wenn das Induktorium auf schalldämpfender Unterlage steht und in einem Schutzkasten eingeschlossen wird, ist absolute Geräuschlosigkeit niemals zu erreichen.

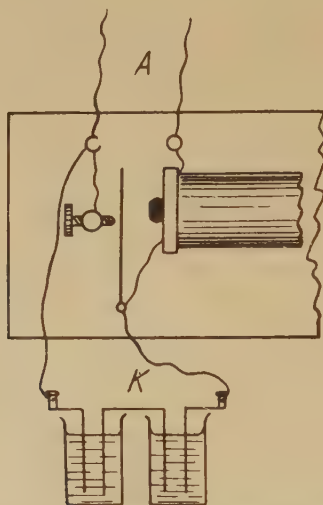


Fig. 981. Kondensatorzellen zur Verhinderung des Unterbrechungsfunkens.

Von *Scheminsky* wurden lautlose Unterbrecher konstruiert, die unmittelbar an die Lichtleitung angeschlossen werden können.

Steht Wechselstrom zur Verfügung, so wird eine Glimmlicht-Gleichrichterröhre¹⁾ verwendet. Die Röhre hat ungleich ausgebildete Elektroden, die sich in einer Edelgasatmosphäre befinden. Sie üben auf den hindurchfließenden Wechselstrom eine Art Ventilwirkung aus, indem sie den Strom in der einen Richtung passieren lassen, ihn aber in der anderen Richtung sehr stark schwächen. Der hindurchgehende Strom kann praktisch als ein ruckweiser Gleichstrom angesehen werden, wie ihn jeder andere Unterbrecher auch liefert. In der sekundären Spule wird dadurch ein symmetrischer Wechselstrom erzeugt, der sich für Leitfähigkeitsbestimmungen besonders eignet, während die unsymmetrischen

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **104**. 350 (1923).

Ströme der üblichen Induktorien immer eine gewisse Polarisation erzeugen.

Der Unterbrecher arbeitet lautlos und bietet außerdem den Vorteil eines gleichmäßigen sicheren Betriebes, während die kleinen Hammerunterbrecher leicht einmal stehen bleiben.

Das von *Scheminsky* angegebene Wechselstrominduktorium ist in Fig. 982 abgebildet. *ST* ist die Steckdose, mit der das Instrument direkt an die Lichtleitung angeschaltet wird. Der Strom gelangt dann durch die Glimmlampe *GR* in die Transformator-

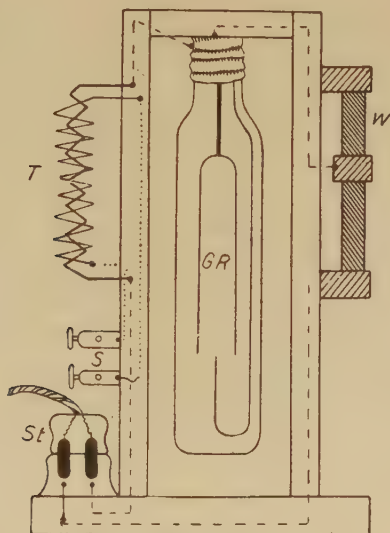


Fig. 982. Wechselstrominduktorium mit Glimmlampe.

spule *T*, in welcher der Strom durch ein entsprechendes Windungsverhältnis auf die nötige Spannung gebracht wird. Da die Röhre nur wenig Strom verträgt und bei zu großer Stromstärke durchgeschlagen werden kann, muß stets ein Widerstand *W* vorgeschaltet werden, der regulierbar ist und durch Schwächung des primären zugleich eine Abstufung des sekundären Stromes gestattet. Außerdem ist noch eine Sicherung angebracht.

Die Unterbrecherröhre mit Widerstand und Sicherung kann vor jedem Induktorium bei abgestelltem Unterbrecher verwendet werden. Besser ist es aber, eine auf die Röhre abgestimmte Transformatorspule zu benutzen¹⁾.

¹⁾ Der Apparat ist zu beziehen durch den Universitätsmechaniker *Ludwig Castagna*, Wien, Schwarzspanierstraße 17.

Scheminsky hat auch einen lautlosen Unterbrecher angegeben, der an Gleichstromnetze von 110 oder 220 Volt angeschlossen werden kann¹⁾.

Der Apparat besteht aus einem elektrischen Schwingungskreis, der sich aus einem Kondensator und einer Funkenstrecke zusammensetzt. Als Funkenstrecke dient eine Glimmröhre, bei der die Glimmlichtentladung schon bei den gewöhnlichen Netzspannungen erfolgt. Eine Schaltungsskizze ist in Fig. 983 gegeben.

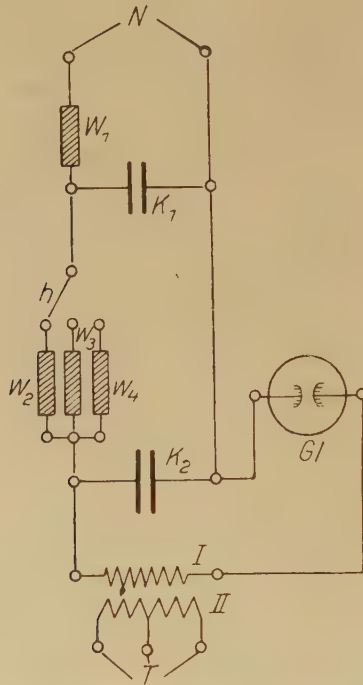


Fig. 983. Induktorium mit Glimmlampe für Gleichstrom (Schaltungsskizze).

Durch die Klemmen bei *N* wird der Apparat an das Gleichstromnetz angeschlossen. Der hohe Widerstand W_1 und der Kondensator K_1 dienen beide dazu, Netzschwankungen vom Apparat fernzuhalten. Der Hebel *h* ermöglicht die Einschaltung von weiteren hohen Widerständen W_2 , W_3 oder W_4 , durch deren verschieden hohe Ohmzahl die Aufladung des Kondensators K_2 in verschieden langer Zeit erfolgt. Ist dieser Kondensator *K* aufgeladen, so erfolgt ein Ausgleich der Elektrizitätsmengen durch die Primärspule *I* des Transformators und durch die Glimmlampe *Gl*, die dabei aufleuchtet. Da der Stromübergang durch die Glimmlampe erst von

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **109**. 435 (1924).

einer bestimmten Spannung an erfolgen kann, muß es vorher immer zu einer Aufladung des Kondensators kommen. Der durch die Schwingungen erzeugte sinusförmige Wechselstrom wird durch die sekundäre Wicklung *II* des Transformators auf das Telephon übertragen. Die sekundäre Wicklung ist unterteilt, so daß verschiedene Lautstärken erzielt werden können. Die Frequenz und damit die Tonhöhe hängt von der Aufladungsgeschwindigkeit des Kondensators K_2 ab, diese kann durch Auswahl unter den Widerständen W_2, W_3, W_4 geändert werden.

Der Apparat ist in Fig. 984 abgebildet¹⁾. Die Anschlußklemmen für das Stromnetz sind wieder mit *N* bezeichnet, *Gl* ist

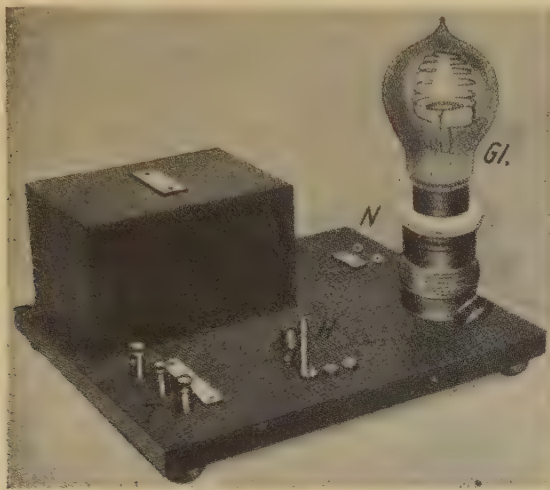


Fig. 984. Induktorium mit Glühlampe für Gleichstrom.
(Ansicht des Apparates.)

die Glühlampe. Im Kasten *K* ist der Transformator untergebracht, bei den Klemmen *T* wird das Telephon angeschaltet. Die Widerstände und Kondensatoren sind an der Unterseite des Brettes angebracht, *H* ist der Hebel, mit dem die Widerstände gewählt werden können.

Der Apparat ist auf hohe Frequenzen eingestellt, die etwa in der Höhe des gebräuchlichen Mückentones liegen. Gegenüber Sinusströmen hoher Frequenz ist das Telephon sehr empfindlich.

c) Elektronenröhren.

Sinusförmige Ströme konstanter Frequenz, die nach Wunsch einstellbar ist, erhält man auch durch Verwendung von Elektronenröhren.

¹⁾ Bezugsquelle *L. Castagna*, Wien.

Fig. 985 zeigt das Schema einer von *Ulich*¹⁾ angegebenen Schaltung, die speziell für Leitfähigkeitsmessungen erprobt wurde. *V* ist eine Verstärkerröhre für 220 Volt Anodenspannung, 1·1 Amp. Heizstromstärke, bei 6·5 Volt Heizspannung. Die Heizung der Röhre erfolgt durch einen vierzelligen Akkumulator *H* und kann durch den Widerstand *W* unter Beobachtung des Amperemeters *A* reguliert werden. Die Anodenspannung wurde dem städtischen Leitungsnetze *S* (220 Volt) entnommen. Der Schwingungskreis besteht aus der Selbstinduktion *L* (Telephondrossel von *Siemens & Halske*, Type V. *h s i 2 b*, mit herausgenommenem Eisenkern, die so einen Selbstinduktionskoeffizienten von etwa 0·7 Henry bei

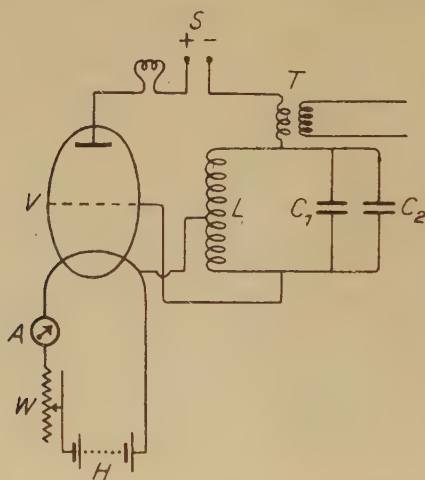


Fig. 985. Röhrengenerator für Widerstandsmessungen.

1900 *cm* Kapazität und 500 Ohm Widerstand besitzt) und den Kapazitäten *C*₁ (Stöpselkondensator von *Hartmann* und *Braun* von etwa 25.000 *cm* Gesamtkapazität) und *C*₂ (unveränderliche, sogenannte Blockkondensatoren von einigen 1000 *cm* in Parallelschaltung nach Bedarf). Der bei Einsetzen der Schwingungen im Anodenstromkreis sinusförmig an- und abschwellende Gleichstrom induziert in der Sekundärspule des Niederfrequenztransformators *T* (geeignet die Typen T 102 und T 103 der Telefunken A.-G. mit dem Übersetzungsverhältnis 1 : 3·5 und 1 : 8) einen sinusförmigen Wechselstrom, dessen Frequenz durch Variationen der Kapazitäten des Schwingungskreises zwischen 800 und 4000 Schwingungen in der Sekunde einzustellen war. Dieser Strom wurde der

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **115**. 377 (1925). Ähnliche Anordnungen bei *R. E. Hall* und *L. H. Adams*: Journ. Amer. Chem. Soc. **41**. 1515 (1919) sowie in *Ostwald-Luther-Drucker*. 4. Aufl. S. 505 (1925).

üblichen Brückenordnung zugeführt, die in einer Entfernung von einigen Metern aufgestellt war, um eine direkte Beeinflussung des Telephons zu verhindern. Mit der Stromquelle können störende Kapazitäten soweit abgeglichen werden (vgl. Absatz 27), daß Widerstände von 10^5 Ohm mit Genauigkeit gemessen werden können. Zur Messung geringerer Widerstände mit dieser Anordnung wird empfohlen, Spannung und Stromstärke durch Anwendung eines Transformators 1 : 1 oder durch Drosselung des Anodenstromes herabzusetzen.

In Amerika werden als Wechselstromquellen für Leitfähigkeitsmessungen auch die Hochfrequenzmaschine von *Dolezalek-Franke*¹⁾ und der sogenannte *Vreeland Oszillator*²⁾ verwendet. Beide Instrumente sind im Betrieb etwas umständlich und sehr teuer.

Zusammenfassend läßt sich über die Wechselstromquellen für Leitfähigkeitsbestimmungen folgendes sagen:

Ein kleines Induktorium mit gutfederndem Unterbrecher ist billig, bequem zu beschaffen und genügt in den meisten Fällen. Störend ist aber immer das Unterbrechergeräusch und das zeitweilige Versagen des Unterbrechers. Die mit einem gewöhnlichen Unterbrecher erzeugten Wechselströme sind nicht sinusförmig und überdies unsymmetrisch, man kann daher mit ihnen kein absolutes Schweigen des Telephons erzielen und kann Polarisationswirkungen nicht ganz ausschließen. Bei großen Widerständen (von etwa 10^4 Ohm und mehr) treten Kondensatorwirkungen der Leitfähigkeitszelle und der Vergleichswiderstände auf, diese lassen sich nur bei sinusförmigen Strömen eliminieren (vgl. Absatz 27).

Das Wechselstrominduktorium von *Scheminsky* arbeitet geräuschlos und liefert einen symmetrischen (nicht sinusförmigen) Wechselstrom.

Die Gleichstromapparaturn von *Scheminsky* und die Elektronenröhren arbeiten geräuschlos und liefern sinusförmige Ströme hoher Frequenz.

21. Nullinstrumente für Wechselstrom.

a) T e l e p h o n .

Als Nullinstrument für Wechselstrommessungen in der *Wheatstonschen* Brücke wird vor allem das *Bellsche* Telefon verwendet; das Telefon tönt, wenn Strom durch die „Brücke“

¹⁾ Fabrikant: *Siemens & Halske*.

²⁾ Fabrikant: *Western Electr. Co.* Vgl. *W. A. Taylor* und *S. F. Acree*: Journ. Amer. Chem. Soc. **38**. 2396 (1916); *J. L. R. Morgan* und *O. M. Lammert*: ebenda. **48**. 1920. (1926).

fließt und schweigt, wenn die Brücke stromlos ist. Absolute Tonlosigkeit im Telephon ist nur bei sorgfältigster Abgleichung von Polarisierung, Induktion und Kapazitäten in den verschiedenen Brückenzweigen zu erreichen (vgl. Absatz 27); in den meisten Fällen genügt es, wenn ein deutliches Tonminimum im Telephon erzielt wird. Ein gutes Tonminimum bietet eine gewisse Gewähr dafür, daß die Einstellung nicht durch Polarisierung, Selbstinduktion und Kapazitäten gefälscht ist.

Der Widerstand der Telephonwicklung soll nicht groß sein (etwa 10 bis 30 Ohm), man wählt also Telephone, die für Hausleitungen, nicht solche die für Fernleitungen verwendet werden. Manche Telephone sind unsymmetrisch, sie geben eine verschiedene Einstellung je nach der Richtung, in der das Telephon mit der *Wheatstoneschen* Brücke verbunden ist. Es muß daher jedes Telephon auf seine Symmetrie geprüft werden, nötigenfalls nimmt man das Mittel aus beiden Einstellungen. Die aus der Unsymmetrie entstehenden Fehler werden verringert, wenn man parallel zum Telephon einen Widerstand von einigen 1000 Ohm einschaltet (z. B. einen Platinstrich auf Glas¹⁾, Graphitwiderstand o. dgl.); oft bewährt sich auch die Erdung einer der beiden Telephonklemmen.

Empfehlenswert ist die Verwendung eines Doppelkopfhörers, dabei bleiben dem Experimentator beide Hände zum Arbeiten frei, und es sind beide Ohren gegen das störende Unterbrechergeräusch geschützt. Bei Gebrauch nur eines Hörers soll man das unbeschäftigte Ohr durch ein metallenes oder gläsernes Kügelchen oder ein mit Gummischlauch überzogenes Glasstäbchen verstopfen.

Das Telephon zeigt gewöhnlich kein absolut scharfes Minimum, man kann aber leicht zwei naheliegende Punkte finden (0.5 bis 2 mm Entfernung), an welchen die Tonstärke gleich stark anzusteigen beginnt. Man nimmt die Mitte dieser beiden Punkte.

Die Empfindlichkeit des Telephons ist von der Stromfrequenz abhängig, bei 500 bis 3000 Schwingungen pro Sekunde kann man das Telephon als Stromanzeiger verwenden, 1000 Schwingungen pro Sekunde sind besonders geeignet. Die Empfindlichkeit des Telephons ist am größten, wenn die Stromfrequenz mit der Eigenfrequenz der Telephonmembran übereinstimmt, in günstigen Fällen können Ströme von 10^{-8} Amp. noch nachgewiesen werden²⁾. Ausführliche Angaben über die Angleichung des Telephons an die Stromfrequenz findet man in einer Arbeit von *Washburn* und *Parker*³⁾.

¹⁾ „Glanzplatin“ flüssigkeit (Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt a. M.) wird verdünnt und damit auf einer dünnen Glasplatte ein Strich gezogen. Vgl. *Ostwald-Luther-Drucker*. 4. Aufl. S. 444 (Physiko-chemische Messungen).

²⁾ *M. Wien*: Ann. d. Phys. **4**. 450 (1901).

³⁾ *E. W. Washburn* und *R. Parker*: Journ. Amer. Chem. Soc. **39**. 235 (1917).

b) Telephon mit Röhrenverstärker.

Durch Anwendung eines Röhrenverstärkers gelingt es, die Tonstärke in der Nähe des Minimums zu vergrößern¹⁾, schaltete man mehrere Verstärkerröhren hintereinander, so kann die

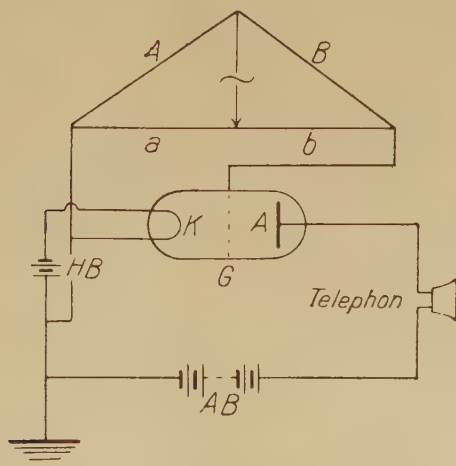


Fig. 986. Anordnung zur Verstärkung des Brückenstromes.

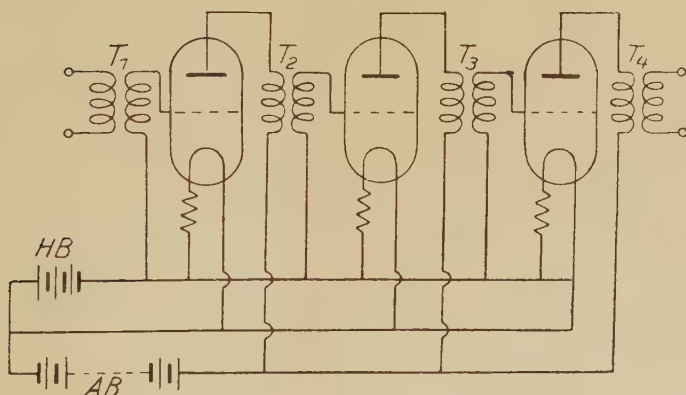


Fig. 987. Dreifachniederfrequenzverstärker.

schwache Energie des ankommenden Stromes fast beliebig verstärkt werden²⁾. Fig. 986 zeigt das Schaltungsschema mit einer Verstärkerröhre, diese wird bei einer normalen *Wheatstoneschen* Brückenanordnung (*AB*, *ab*) an Stelle des Telephons gelegt, das

¹⁾ R. E. Hall und L. H. Adams: Journ. Amer. Chem. Soc. **41**. 1515 (1919).

²⁾ R. Lorenz und H. Klauer: Zeitschr. f. anorg. Chem. **136**. 121 (1924).

Telephon liegt im Anodenstromkreis. Ein Pol der Anodenbatterie ist geerdet. In Fig. 987 ist ein dreifacher Verstärker, eine sogenannte Kaskade dargestellt. Durch den Zwischentransformator T_1 wird der Brückenstrom auf das Gitter der ersten Röhre übertragen, die Transformatoren T_2 , T_3 , T_4 übertragen den Strom von Röhre zu Röhre und zum Telephon.

Durch Verwendung eines Röhrenverstärkers wird ein außerordentlich scharfes Minimum erzielt, es ist so scharf, daß es bei Verschiebung des Brückendrahtes leicht überhört werden kann. Es ist daher zweckmäßig, erst ohne Verstärker die ungefähre Lage des Minimums aufzusuchen, und dann mit Verstärker die genaue Lage zu bestimmen. In Fig. 988 ist die Tonstärke als Funktion der Brückenstellung dargestellt, Kurve *I* ohne Verstärker, Kurve *II* mit Verstärker. Eine absolute Tonlosigkeit im Minimum, wie auf dieser Figur dargestellt, erhält man nur, wenn alle störenden

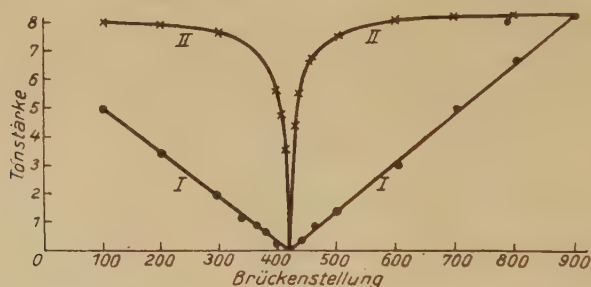


Fig. 988. Tonstärkekurven für unverstärkten und verstärkten Brückenstrom.

Einwirkungen der Polarisierung, Selbstinduktion und Kapazität sorgfältig abgeglichen sind. Aber auch wenn im Minimum die Polstärke nicht gleich Null ist, läßt sich mit Verstärkerröhre eine schärfere Einstellung erreichen als ohne Verstärkung möglich wäre. Besser ist es, wenn es gelingt, Tonlosigkeit zu erreichen, nur dann hat man einige Sicherheit dafür, daß das Minimum nicht verschoben ist.

c) Optisches Telephon und Vibrationsgalvanometer.

Das Hörtelephon ist als Wechselstromanzeiger allen anderen Apparaten überlegen, es wird daher in den meisten Fällen verwendet. Das Elektrodynamometer (Weber, 1846) hat für uns nur noch historisches Interesse, das optische Telephon (M. Wien, 1891) und das Vibrationsgalvanometer (Rubens, 1895) werden hin und wieder gebraucht, wenn aus irgendeinem Grunde eine akustische Nullpunktseinstellung untunlich ist.

Bei dem optischen Telephon ist eine gewellte Membran aus Neusilber zwischen zwei hufeisenförmige Telephonmagneten ausgespannt; werden die Magnete erregt, so gerät die Membran in Schwingungen. Diese Schwingungen werden auf eine Feder übertragen, an der ein kleiner Spiegel befestigt ist, darin beobachtet man das Bild eines feinen beleuchteten Spaltes, das bei der Bewegung in ein mehr oder weniger breites Band übergeht.

Das optische Telephon spricht nur an, wenn die Stromfrequenz mit dem Eigenton der Membran übereinstimmt. Jeder Apparat wird deshalb mit verschiedenen, auswechselbaren Membranen versehen und muß für jede Schwingungszahl neu eingestimmt werden. Obertöne sind zu vermeiden, man arbeitet am besten mit reinen Sinusströmen. Die Empfindlichkeit des optischen Telephons beträgt etwa $5 \cdot 10^{-8}$ Amp.

Das Vibrationsgalvanometer benutzt die Torsionsschwingungen einer gespannten Saite, deren Eigenton durch verschiedene Länge oder Dicke variiert werden kann. Die Saite trägt ein System aus kleinen Eisenstäbchen, die sich zwischen vier bewickelten Polschuhen zweier Dauermagnete befinden. Die Beobachtungsart ist dieselbe wie beim optischen Telephon.

Ähnliche Typen von Vibrationsgalvanometern wurden angegeben von *Schering* und *Schmidt*¹⁾ und *Agnew*²⁾. Auch Vibrationsgalvanometer mit beweglichen Stromleitern werden konstruiert³⁾, bei dem Vibrationsgalvanometer von *Siemens & Halske*⁴⁾ können bei Frequenzen von etwa 50 noch Ströme von $5 \cdot 10^{-9}$ Amp. gemessen werden.

d) Galvanometer mit Röhrengleichrichter.

Zum Zwecke einer optischen Nullpunktseinstellung wird man jetzt meist vorziehen, einen Gleichrichter zu benutzen, der den Wechselstrom unter gleichzeitiger Verstärkung in Gleichstrom verwandelt und so eine galvanometrische Strommessung ermöglicht. Als Nullinstrument nimmt man ein Zeigergalvanometer (Empfindlichkeit etwa 10^{-7} Amp.), bei guter Anordnung ist auch ein Spiegelgalvanometer (Empfindlichkeit etwa 10^{-9} Amp.) verwendbar.

Eine geeignete Schaltung mit Gleichrichterröhre ist in Fig. 989 dargestellt. Der Wechselstrom wird bei ∞ zugeführt und fließt einerseits direkt zum Glühdraht der Röhre, andererseits über einen

¹⁾ *H. Schering* und *R. Schmidt*: Zeitschr. f. Instrumentenk. **1918**. S. 1; **1919**. S. 140.

²⁾ *P. S. Agnew*: Bull. Bur. Stand. **16**. 37 (1920).

³⁾ *H. Schering* und *R. Schmidt*: Arch. f. Elektrotechnik. **1**. 254 (1912).

⁴⁾ *H. Zollich*: Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern. **1**. 1 (1920).

Blockkondensator C zum Gitter der Röhre. Ein großer Widerstand W dient zum Ausgleich von statischen Ladungen auf dem Gitter. AB ist die gut gegen die Erde isolierte Anodenbatterie, C ein Kompensationskreis, in dem das Spiegelgalvanometer G liegt. Durch CB und R (großer Stöpselrheostat) wird zunächst der Anodenstrom kompensiert, bis das Galvanometer seine Nulllage einnimmt. Kommt dann ein Wechselstrom an, so wird er durch die Röhre gleichgerichtet, der Gleichstrom überlagert sich über den kompensierten Anodenstrom, das Galvanometer schlägt aus. Man soll die Röhre vor Beginn der Messung längere Zeit brennen lassen, da sich die Kompensation des Anodenstromes anfangs ändert, auch tut man gut daran, die Röhre mit einer Hülle

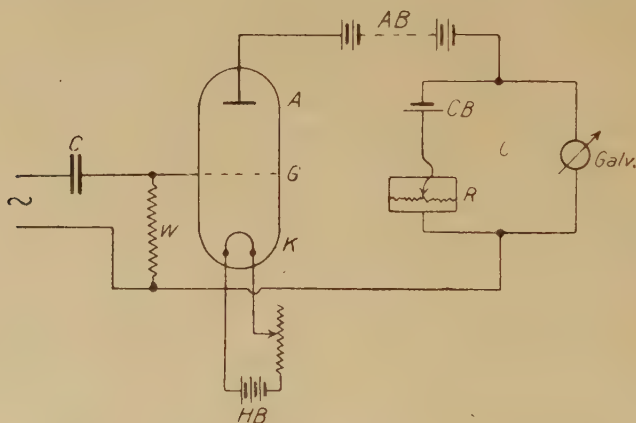


Fig. 989. Galvanometer mit Röhrengleichrichter.

zu umgeben, da vollständige Temperaturkonstanz der Röhre wichtig ist. Man verwendet eine gut evakuierte Röhre mit sehr gut isolierten Elektroden.

e) Galvanometer mit vorgeschalteten Ventilzellen.

Eine optische Nullpunkteinstellung läßt sich auch erzielen durch Verwendung von Ventilzellen in Verbindung mit einem Galvanometer. Eine derartige Apparatur zur Bestimmung des Leitvermögens von Elektrolyten ist in den letzten Jahren von *B. Lange*¹⁾ im Kaiser-Wilhelm-Institut für Silicatiforschung ausgearbeitet worden. Als Ventilzellen werden dabei Platten aus Kupfer verwendet, die mit einer Schicht von Kupferoxydul überzogen sind. Über die Gleichrichterwirkung solcher Zellen bestehen

¹⁾ Deutsche Patentanmeldung vom 10. XII. 1927 und vom 10. VI. 1929.

zur Zeit noch verschiedene Theorien; als wahrscheinlich darf man annehmen, daß die Elektronen leichter vom Kupfer zum Kupferoxydul übergehen als umgekehrt.

Ein Schaltungsschema der *Langeschen* Apparatur ist in Fig. 990 gegeben. Der Netzwechselstrom der Lichtleitung wird durch den Transformator T_1 auf einige Volt heruntertransformiert und über ein Potentiometer P der Brücke, bestehend aus Schleifdraht D , Vergleichswiderstand W , Leitfähigkeitsgefäß L und Nullzweig $B-A$ zugeführt. Durch das Potentiometer P kann die Empfindlichkeit der Anordnung weitgehend geändert werden, dadurch wird die Messung erleichtert und das Galvanometer G vor Überlastung

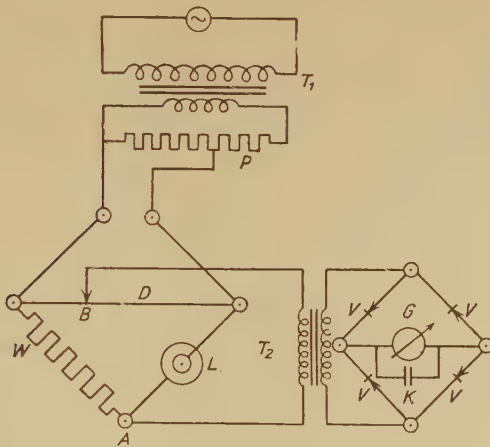


Fig. 990. *Wheatstonesche* Brückenordnung mit Ventilzellen und Galvanometer.

geschützt. Um eine Rückwirkung des in den Ventilzellen V gleichgerichteten Wechselstromes auf den Elektrolyten und die hierdurch bewirkte Polarisation zu vermeiden, ist der Gleichstromkreis durch einen Transformator T_2 vom Brückenkreis getrennt. Zur Fernhaltung der nicht gleichgerichteten Wechselstromkomponente vom Galvanometer G ist ein kapazitiver Nebenschluß K vorgesehen.

Durch Verwendung des heruntertransformierten sinusförmigen Netzwechselstromes wird die Polarisation der Leitfähigkeitselektroden weitgehend verhindert. Die Apparatur ist sehr bequem und sicher im Betrieb und für wissenschaftliche Untersuchungen wie für laufende Serienmessungen gleich gut geeignet. Die Genauigkeit der Methode ist nur von dem verwendeten Galvanometer abhängig und läßt sich durch Wahl eines genügend empfindlichen Instrumentes beliebig steigern.

21. Brückenschaltung für Wechselstrom.

a) Drahtwiderstände.

Die *Wheatstonesche* Brückenschaltung für Leitfähigkeitsmessungen wird in derselben Weise ausgeführt wie es in Absatz 11 geschildert wurde. Man benutzt einen gut kalibrierten Meßdraht,

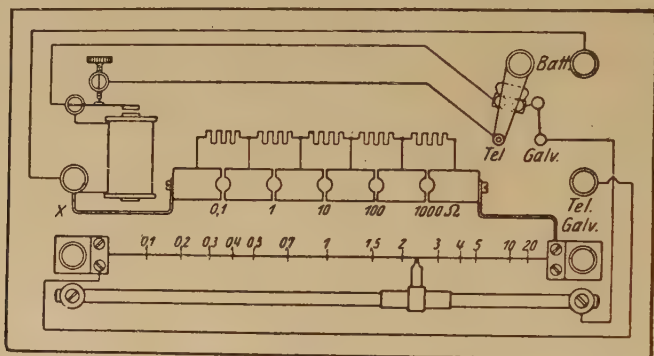


Fig. 991. *Wheatstonesche* Brücke von *Hartmann* und *Braun*.

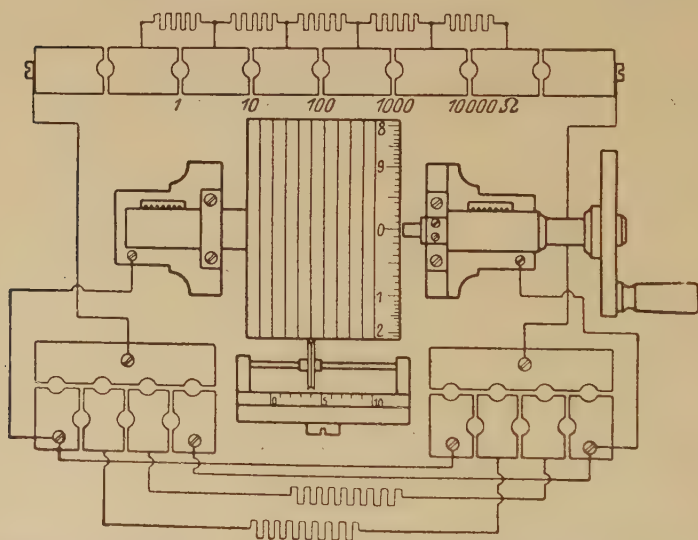


Fig. 992. *Kohlrauschsche* Walzenbrücke von *Hartmann* und *Braun*.

besser eine *Kohlrauschsche* Walzenbrücke, der Vergleichswiderstand (Stöpselrheostat) muß induktions- und kapazitätsfrei gewickelt sein (Absatz 4).

Fertige Apparaturen für Leitfähigkeitsmessungen sind ebenfalls erhältlich. Fig. 991 zeigt eine *Wheatstonesche* Brückenordnung von *Hartmann* und *Braun*, die einen Meßdraht mit Gleitkontakt, einen Stöpselrheostaten als Vergleichswiderstand und ein

Induktorium enthält. Genauere Messungen gestattet die in Fig. 992 abgebildete Walzenbrücke; die Genauigkeit wird noch erhöht, wenn vor die Enden des Meßdrahtes bekannte feste Widerstände geschaltet werden.

Auch die Präzisionsmeßbrücken mit Kurbel- oder Stöpselrheostaten (Absatz 13) sind für Wechselstrommessungen verwendbar, da die Widerstände induktions- und kapazitätsfrei gewickelt sind.

b) Brücke mit Flüssigkeitswiderständen.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit kann man auch eine Brückenschaltung benutzen, bei der ausschließlich Flüssigkeits-

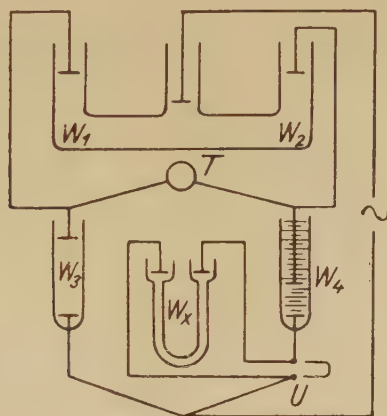


Fig. 993. Brückenordnung mit Flüssigkeitswiderständen (Substitutionsmethode).

widerstände zur Anwendung kommen. Diese Methode wurde von *Nernst* und *Maltby*¹⁾ angegeben und ist vor allem bei sehr schlecht leitenden Flüssigkeiten anzuwenden. Der Apparat ist der gleiche, der von *Nernst* zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten angegeben wurde. Die Brückenverzweigung Fig. 993 besteht aus vier paarweise gleichen Glasröhren (W_1 , W_2 , W_3 , W_4), die mit Elektroden versehen und mit einer Flüssigkeit von bekannter Leitfähigkeit gefüllt sind. Das kommunizierende Mittelrohr zwischen W_1 und W_2 dient zur Zuleitung des Stromes. W_4 ist meßbar veränderlich und wird zunächst gegen W_3 so abgeglichen, daß durch das Meßinstrument kein Strom fließt. Dann wird durch Öffnen des Stromschlüssels U der zu bestimmende Widerstand W_x zu W_4 hinzugeschaltet. Damit kein Strom fließt, muß W_4 um den gleichen

¹⁾ *W. Nernst*: Zeitschr. f. phys. Chem. **14**. 622 (1894); *M. E. Maltby*: Zeitschr. f. phys. Chem. **18**. 133 (1895).

Betrag verkleinert werden. Die Elektrodenverschiebung in W_4 liefert unmittelbar den gesuchten Widerstand.

Zur Füllung der Flüssigkeitsrheostaten ist die sogenannte *Magnaninische* Flüssigkeit geeignet, da ihre Leitfähigkeit von der Temperatur sehr wenig beeinflusst wird. 120 g Mani, 41 g Borsäure und 0.04 g Kaliumchlorid werden in Wasser zu 1 l gelöst, bei 18° ist ungefähr $\kappa = 0.00097$. Für kleinere Widerstände können Lösungen von primärem Kaliumsulfat verwendet werden, auch diese sind temperaturbeständig.

Auf gute Symmetrie der Anordnung ist zu achten, damit ein deutliches Tonminimum im Telefon erzielt wird. Etwaige Unsymmetrien der Kapazitäten lassen sich durch einen kleinen Kondensator ausgleichen.

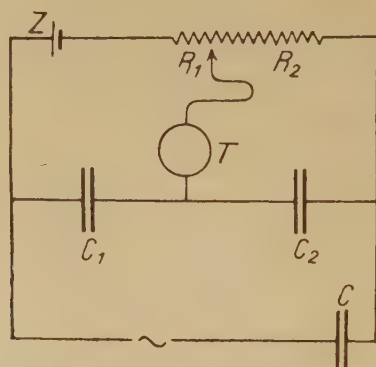


Fig. 994. Brückenordnung mit Kondensatoren.

c) Brückenordnung mit Kondensatoren.

(Bestimmung des inneren Widerstandes galvanischer Zellen.)

Werden zwei Zweige einer Brückenordnung durch Kondensatoren ersetzt, so ist bei Stromlosigkeit das Verhältnis der Widerstände im ersten und zweiten Brückenarme gleich dem Verhältnis der Kapazitäten im vierten und dritten Brückenarme. Von *Nernst* und *Haagen*¹⁾ wurde eine Brückenordnung mit Kondensatoren angegeben, mit der man jede Batterie oder Zelle im stromlosen Zustand oder während beliebigen Stromdurchganges untersuchen kann.

Das Schaltungsschema (mit einer geringen Abänderung nach *Dolezalek* und *Gahl*²⁾) ist in Fig. 994 dargestellt. Z ist die Zelle, mit dem zu untersuchenden Widerstand x , $R = R_1 + R_2$ der

¹⁾ *W. Nernst* und *Haagen*: Zeitschr. f. Elektrochem. **2**. 493 (1896); Zeitschr. f. physik. Chem. **23**. 97 (1897).

²⁾ *Dolezalek* und *Gahl*: Zeitschr. f. Elektrochem. **7**. 429 (1900).

Vergleichswiderstand, C_1 , C_2 und C sind Kondensatoren, I ein Induktorium, T ein Telephon. Das Kapazitätsverhältnis $C_2 : C_1$ muß bekannt sein, die Kapazität des Kondensators C braucht man nicht zu kennen, dieser Kondensator wird nur eingeschaltet, damit die Zelle vollkommen stromlos bleibt und auch nicht durch R und das Induktorium geschlossen ist.

Bei der Messung verschiebt man den Abzweigungspunkt auf R solange, bis das Telephon schweigt. Dann ist:

$$(x + R_1) : R_2 = C_2 : C_1.$$

Das Verhältnis $C_2 : C_1$ wird in derselben Anordnung bestimmt, indem man Z durch einen bekannten, induktions- und kapazitätsfreien Widerstand ersetzt, z. B. durch einen Elektrolyten.

Die Kondensatoren kann man sich selbst herstellen aus Stanniol und paraffiniertem Papier. Man paraffiniert heiß bei etwa 140° . Die Anordnung eines derartigen Kondensators ist in Fig. 995 gezeichnet; die ausgezogenen Linien bedeuten Stanniol, die punk-



Fig. 995. Anordnung eines Kondensators.

tierten Papier. Jeder Kondensator enthält etwa 200 dm^2 Stanniol. Das Ganze wird zwischen zwei Brettchen mittels Schrauben zusammengepreßt.

Auch kleine Telephonkondensatoren zu etwa 0.5 Mikrofarad sind gut zu verwenden.

Nach der Methode von *Nernst* und *Haagen* kann man auch den Widerstand des arbeitenden Elementes bestimmen, wenn man an die Zelle einen geeigneten Widerstand legt. y sei der gesamte Widerstand des Nebenschlusses, x der gemessene Widerstand; dann ist

$$\frac{1}{x'} = \frac{1}{x} + \frac{1}{y}.$$

Man macht y sehr viel größer als x , dann spielt y nur die Rolle eines leicht annähernd zu ermittelnden Korrektionsgliedes, und es gilt die (nur für große y richtige) Formel:

$$x = x' \left(1 + \frac{x'}{y} \right).$$

Diese *Nernstsche* Methode ist geeignet zum Vergleich des inneren Widerstandes beim offenen und beim arbeitenden Element, sie

ermöglicht die genaue Bestimmung des inneren Widerstandes elektrolytischer Zellen in stromlosem Zustande, und sie wird auch angewandt zur Messung des inneren Widerstandes größerer Akkumulatorenbatterien, während der Ladung und Entladung.

In anderen Fällen kann der innere Widerstand von Elementen, Akkumulatoren u. dgl. ebenso bestimmt werden, wie der Widerstand von Elektrolyten, mit Wechselstrom und Telephon. Die dauernden Ströme des Elementes haben keinen Einfluß auf das Telephon. Am besten ist es, wenn man je zwei Fälle gleicher elektromotorischer Kraft paarweise gegeneinanderschaltet, um die Dauerströme zu vermeiden.

Den Widerstand des arbeitenden Elementes kann man auch nach der einfachen Methode von *Mance* bestimmen, wobei man das zu messende Element gleichzeitig als Stromquelle benutzt. Das Element E (Fig. 996) wird mit einem passenden Widerstand r_2 und einem Stromschlüssel T in eine *Wheatstonesche* Brücke ein-

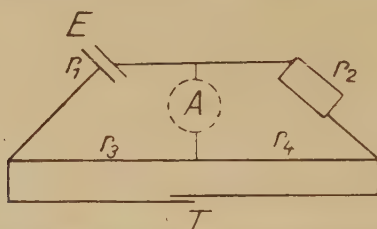


Fig. 996. Widerstandsbestimmung eines arbeitenden Elementes (*Mance*).

geschaltet; in die Diagonale kommt ein Strommesser A , von nicht zu großem Widerstand und geeigneter Empfindlichkeit. Man verändert das Verhältnis $r_3 : r_4$, bis bei Stromschluß der Ausschlag von A sich nicht mehr ändert, dann ist der gesuchte Widerstand:

$$r_1 = r_2 \frac{r_3}{r_4}.$$

22. Elektroden.

Die zu untersuchenden Elektrolytlösungen werden in Leitfähigkeitsgefäße von geeigneter Form gefüllt, die mit Elektroden versehen sind. Die Elektroden bestehen im allgemeinen aus Platin, das auf elektrolytischem Wege mit einer gleichmäßigen Schicht von Platin schwarz (Platinmohr) überzogen wird. Diese Platinierung hat den Zweck, die Elektrodenfläche zu vergrößern, dadurch wird die Stromdichte verringert und die von der Stromdichte abhängige Polarisierung zurückgedrängt.

Je größer die Elektroden sind, desto schärfer wird das Tonminimum im Telephon. Damit der Ton im Telephon vollkommen

verschwindet, ist bei gut platinieren Elektroden eine Fläche von etwa $\frac{50}{R}$ bis $\frac{100}{R} \text{ cm}^2$ erforderlich, wenn der zu messende Widerstand R Ohm beträgt, ein einigermaßen brauchbares Tonminimum erhält man schon mit einer Elektrodenfläche $\frac{10}{R}$ bis $\frac{20}{R} \text{ cm}^2$. Mit 1 cm^2 großen Elektroden kann man 50 bis 100 Ohm sehr genau messen, 10 bis 20 Ohm noch mit guter Annäherung.

Zum Platinieren verwendet man eine 3%ige wässrige Lösung von Platinchlorid (Platinchlorwasserstoffsäure) mit Zusatz von etwa $\frac{1}{40}\%$ Bleiacetat¹⁾ (in 30 g Wasser 1 g H_2PtCl_6 und 8 mg Bleiacetat). Die Elektrodenbleche werden zunächst sorgfältig gereinigt, je nach Art der Verunreinigung verwendet man warme Chromsäureschwefelsäure, Salpetersäure oder Natronlauge. Dann werden die Elektroden in die Platinierungsflüssigkeit getaucht und mit zwei hintereinandergeschalteten Akkumulatoren verbunden. Mit Hilfe eines Vorschaltwiderstandes wird die Stromstärke so reguliert, daß eine mäßige Gasentwicklung entsteht. Der Strom wird öfters kommutiert, so daß jede der Elektroden abwechselnd als Anode und als Kathode dient; nach 10 bis 15 Minuten ist die Platinierung vollendet, zum Nachplatinieren von bereits mit Platin bedeckten Elektroden genügen meist ein bis zwei Minuten. Die Platinanode wird vom elektrischen Strom nicht angegriffen, die Platinierungsflüssigkeit verdünnt sich daher im Gebrauch.

An den Elektroden haften zunächst noch Reste der Platinierungsflüssigkeit; um diese zu entfernen, bringt man die beiden Elektroden verbunden als Kathode in ein Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure, eine dritte Platinelektrode dient als Anode. Man läßt einige Minuten lang Strom hindurchgehen, die Reste der Platinierungsflüssigkeit und das adsorbierte Chlor werden dabei reduziert, die entstehende Salzsäure läßt sich durch sorgfältiges Waschen entfernen. Man wässert die Elektroden längere Zeit in häufig gewechseltem lauwarmem Wasser und wäscht dann in Leitfähigkeitswasser so lange nach, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers sich nicht mehr wesentlich verändert. Haben platinierete Elektroden längere Zeit an der Luft gelegen, so benetzen sie sich manchmal schlecht; um dem abzuhelpen, ist es am besten, sie noch einmal kurze Zeit zu platinieren. Es empfiehlt sich, die Elektroden stets in reinem Lösungsmittel aufzubewahren.

Besser noch als Platinschwarz wirkt ein elektrolytischer Überzug aus Palladiumschwarz, doch wird Palladium von stark oxydierenden Flüssigkeiten angegriffen. Palladiumschwarz muß

¹⁾ O. Lummer und F. Kurlbaum: Verh. d. Deutsch. phys. Ges. Berlin. **13**. 66 (1895).; F. Kohlrausch: Wiedemanns Ann. **60**. 315 (1894).

häufig erneuert werden, da es sich in eine kristalline Form umwandelt¹⁾.

Sehr gut bewährt sich ein Überzug aus Iridiummohr auf Platin. Zum Iridieren benutzt man eine 3%ige wässrige Lösung von Iridiumchlorid. Das zu iridierende Metall wird als Kathode einer drei- bis viermal größeren Anode gegenübergestellt und eine elektromotorische Kraft von 5 Volt angelegt²⁾.

Platinmohr und ähnliche metallische Überzüge können leicht Stoffe aus der zu untersuchenden Flüssigkeit adsorbieren, in manchen Fällen (bei schlechtleitenden Flüssigkeiten) sind daher blanke Platinelektroden vorzuziehen. Bei einem Widerstand von R -Ohm kann man mit blanken Elektrodenflächen von etwa $\frac{250}{R} \text{ cm}^2$

bis auf 1% genau messen, bei der zehnfachen Fläche erreicht man eine Genauigkeit von 1‰ . Wo blanke Elektroden versagen, ist eine ganz schwache, fast unsichtbare Platinierung oft von guter Wirkung. *Washburn*³⁾ verwendete für Präzisionsmessungen Elektroden aus Platiniridium, deren Oberfläche mit dem Sandstrahlgebläse aufgeraut wurde.

23. Leitfähigkeitsgefäße.

Als Material für Leitfähigkeitsgefäße wird im allgemeinen Glas verwendet, man nimmt vorzugsweise Jenaer Glas, da durch die Löslichkeit schlechter Gläser erhebliche Fehler entstehen können. Die Widerstandsfähigkeit des Jenaer Glases wird durch eine Vorbehandlung mit Wasserdampf noch erhöht (man leitet etwa 10 bis 15 Minuten lang einen Wasserdampfstrahl in das Gefäß, das dann sofort trocken gesaugt wird).

Man bewahre die Leitfähigkeitsgefäße stets mit Wasserfüllung auf und erneuere das Wasser, auch wenn das Gefäß nicht gebraucht wird. Vor der Benutzung spült man das Gefäß mehrmals mit der zu untersuchenden Lösung.

Für hohe Temperaturen (z. B. bei Messungen an geschmolzenen Salzen) wurden Gefäße aus Porzellan⁴⁾, Hartglas oder Quarz⁵⁾ verwendet, auch reines Silber hat sich als Gefäßmaterial bewährt.

Die Form der Leitfähigkeitsgefäße muß so gewählt werden, daß der Widerstand der zu untersuchenden Lösung in angemessenen Grenzen bleibt. Bei sehr schlecht leitenden Flüssig-

¹⁾ *Andrews*: Journ. f. biol. Chem. **59**. 475 (1924).

²⁾ *Westhaver*: Zeitschr. f. physik. Chem. **51**. 65 (1905).

³⁾ *E. W. Washburn*: Journ. Amer. Chem. Soc. **38**. 2431 (1916).

⁴⁾ *R. Arndt*: Zeitschr. f. Elektrochem. **12**. 337 (1906); **14**. 622 (1908).

⁵⁾ *R. Lorenz*: Zeitschr. f. physik. Chem. **59**. 17 (1907); *Goodwin* und *Mailey*: Phys. Rev. **25**. 469 (1907); **26**. 28 (1908); *Goodwin* und *Kalmus*: ebenda. **27**. 322 (1908); *H. W. Aten*: Zeitschr. f. phys. Chem. **78**. 1 (1911).

keiten ist ein kurzer Abstand großer Elektroden in einem weiten Gefäß erforderlich, bei guten Leitern z. B. bei stärkeren Lösungen von Salzen, Säuren oder Alkalien müssen die Elektroden weiter voneinander entfernt sein. Da man den Elektrodenabstand nicht beliebig steigern kann, wird der zwischen den Elektroden liegende Teil des Gefäßes eingengt. Die Elektrodenfläche darf wegen der Polarisationserscheinungen niemals zu klein gewählt werden

Verschiedene Typen von Leitfähigkeitsgefäßen sind in Fig. 997 bis 1006 dargestellt.

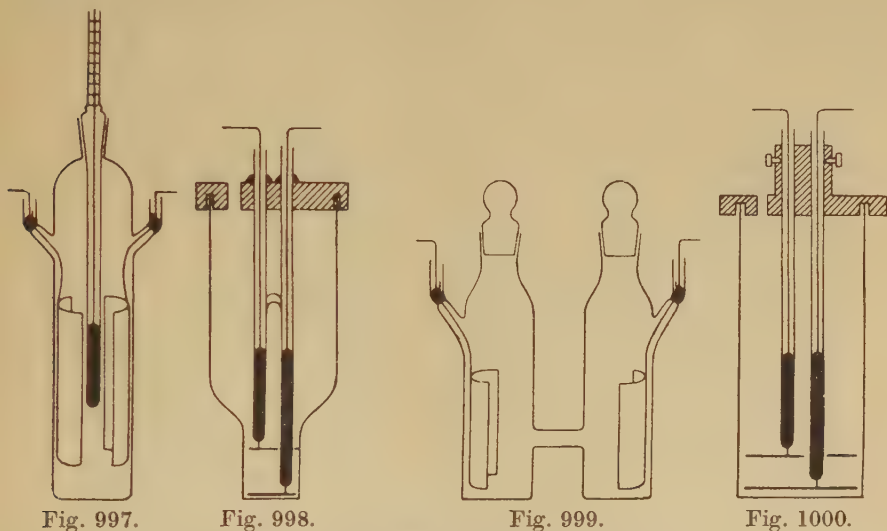


Fig. 997. Leitfähigkeitsgefäß von *Kohlrausch*.

Fig. 998. Leitfähigkeitsgefäß von *Ostwald*.

Fig. 999. Leitfähigkeitsgefäß für gut leitende Flüssigkeiten.

Fig. 1000. Leitfähigkeitsgefäß mit verstellbaren Elektroden.

Das Gefäß von *Kohlrausch* (Fig. 997) ist eine Flasche mit seitlich eingeschmolzenen Elektroden. Um die Elektroden unverrückt zu verhalten, ist im Inneren meist noch ein kleiner Glasring angebracht, oder die Elektroden werden durch eine Einziehung des Gefäßbodens an die Wand gedrückt. Ein eingeschliffenes Thermometer dient als Stopfen. Die Kapazität dieses Gefäßes (Absatz 24) ist von der Höhe der Füllung nicht ganz unabhängig, man füllt deshalb stets bis zu einer bestimmten Marke.

Das Gefäß von *Ostwald* (Fig. 998) enthält zwei kreisförmige Elektroden aus nicht zu dünnem Platinblech. Die Elektroden sind mittels kurzer Platindrähte in Glasröhren eingeschmolzen, die Glasröhren sind in einem Hartgummi-Deckel eingekittet. Die obere

Elektrode ist mit einem Loch versehen, durch das die Glasröhre der unteren Elektrode geführt ist. Ein Glassteg verbindet die beiden Glasröhren und sichert die Stellung der Elektroden zueinander. Die Elektrodenplatten schließen den unteren Querschnitt des Gefäßes fast vollständig ab, so daß die Widerstandskapazität (Absatz 24) von der Höhe der Füllung ziemlich unabhängig ist, da kaum Stromfäden in den oberen Teil des Gefäßes gelangen. (Das sieht man schon beim Platinieren, da die Außenfläche der oberen Elektrode fast blank bleibt.)

Fig. 999 zeigt ein Gefäß für besser leitende Flüssigkeiten (Leitvermögen ≥ 0.01), Fig. 1000 ein Gefäß mit verstellbaren Elektroden.

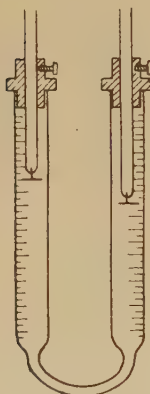


Fig. 1001.

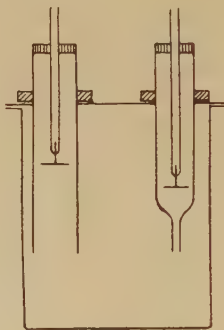


Fig. 1002.



Fig. 1003.

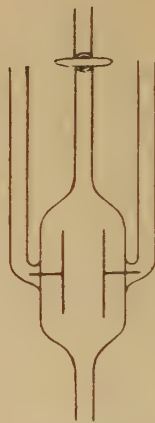


Fig. 1004.

Fig. 1001. U-förmiges Leitfähigkeitsgefäß mit verstellbaren Elektroden (Kohlrausch).

Fig. 1002. Leitfähigkeitsgefäß von Magnus.

Fig. 1003. Tauchelektroden.

Fig. 1004. Pipettenelektroden.

Für gute Leiter eignet sich auch das von Kohlrausch¹⁾ angegebene U-förmige Gefäß (Fig. 1001), es ist mit vertikal-verschiebbaren Elektroden versehen und trägt eine Skala auf jedem Schenkel, an der man die Elektrodenstellung ablesen kann. Bei Benutzung eines solchen Gefäßes ist die Verwendung eines Meßdrahtes überflüssig, an seiner Stelle nimmt man zwei gleiche Widerstände und verändert die Kapazität des Gefäßes so lange, bis das Telephon schweigt. Gefäße dieser Art lassen sich in jeder Größe herstellen, man kann sie so klein machen, daß 1 cm³ Flüssigkeit ausreicht. Bei solch kleinen Gefäßen müssen aber die durch die Stromwärme entstehenden Fehler besonders berücksichtigt werden (Absatz 28).

¹⁾ Kohlrausch und Holborn: Leitvermögen der Elektrolyte. 1898. S. 19.

Das Modell (Fig. 1002) wurde von *Magnus*¹⁾ angegeben. Es hat den Vorzug, einer zwar nicht kontinuierlich, aber in mehreren Stufen variablen zuverlässigen Kapazität. Die Kapazität ist von der Höhe der Füllung ein wenig abhängig, man füllt darum stets bis zu einer gewissen Marke. Das Gefäß hat auswechselbare Röhren, und ist mit Rührer und Thermometer versehen, die in der Figur weggelassen sind.

Es kann oft vorteilhaft sein, das Leitvermögen einer Flüssigkeit in ihrem Aufbewahrungsgefäß zu bestimmen, dazu verwendet man Tauchelektroden (Fig. 1003), die so angeordnet sind, daß ihre Stellung gegen die Oberfläche oder die Wände des Aufbewahrungsgefäßes gleichgültig ist. Man umgibt sie deshalb mit einer Glas-

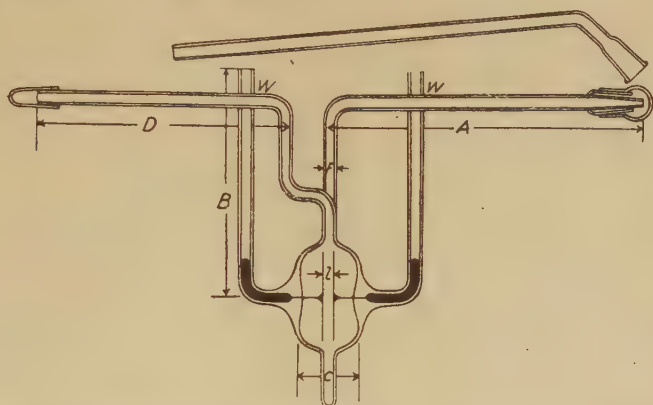


Fig. 1005. Leitfähigkeitszelle für Präzisionsmessungen (*Washburn*).

hülle, die keine Stromfäden von merklicher Menge austreten läßt. Die Widerstandskapazität wird durch die Weite der Glashülle bestimmt, der Stiel kann so lang genommen werden, wie es die Tiefe der Flaschen erfordert.

Zum Messen luftempfindlicher oder flüchtiger Lösungen sind Pipettenelektroden geeignet (Fig. 1004).

In Fig. 1005 ist eine Leitfähigkeitszelle dargestellt, wie sie von *Washburn*²⁾ für Präzisionsmessungen verwendet wurde. Die Zelle ist so gebaut, daß die zu untersuchende Substanz vor den Einwirkungen der Atmosphäre möglichst geschützt ist, sowohl beim Einfüllen als auch während der Messung. Das Rohr über den Elektroden ist rechtwinklig gebogen, dadurch soll verhindert werden, daß Stromlinien an die Flüssigkeitsoberfläche gelangen. Das hier abgebildete Modell ist zur Messung von Leitfähigkeits-

¹⁾ *Magnus*: Verh. d. Deutsch. physik. Ges. **8**. 1 (1906).

²⁾ *Washburn*: Journ. Amer. Chem. Soc. **38**. 2431 (1916).

wasser und sehr verdünnten Lösungen bestimmt, ähnliche Typen wurden auch für besser leitende Flüssigkeiten angegeben. Mit vier von *Washburn* angegebenen Zellen können Messungen an Flüssigkeiten von der Leitfähigkeit $\kappa = 1$ bis $\kappa = 10^{-7}$ gemessen werden. Für Leitfähigkeiten $< 1 \cdot 6 \cdot 10^{-7}$ werden Elektroden in Gestalt zweier koachsialer Zylinder empfohlen. Diese Form der Elektroden wurde erstmalig von *Pfeiffer*¹⁾ angewendet. Fig. 1006 zeigt ein Modell von *Taylor* und *Acree*²⁾.

Ein Gefäß für Leitfähigkeitsmessungen im Vakuum wurde von *B. Lange*³⁾ angegeben. Von einem kleinen Leitfähigkeitsgefäß

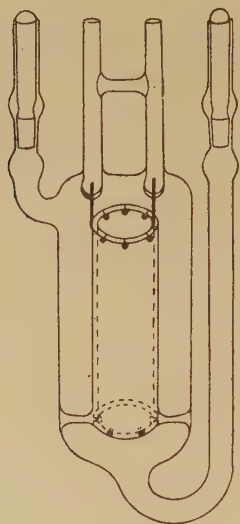


Fig. 1006.

Leitfähigkeitszelle mit
zylindrischen Elektroden.

mit platinieren Platinelektroden führt an der einen Seite ein Verbindungsrohr zu einer Quecksilberluftpumpe; auf der anderen Seite führt ein Glasrohr über einen mit Quecksilber gut gedichteten Vakuumhahn zu einer kleinen Vorlage. In dieser Vorlage befindet sich ein Platinschiffchen mit der zu untersuchenden Substanz. Nachdem das ganze System gut evakuiert ist, kann die Substanz durch den Hahn in das mit dem Lösungsmittel gefüllte Leitfähigkeitsgefäß gebracht werden.

Mit diesem Leitfähigkeitsgefäß in Verbindung mit der Ventillenschaltung (vgl. Abschnitt 20 e) konnten Leitfähigkeiten von der Größenordnung 10^{-8} bis 10^{-9} gemessen werden. Untersucht wurden organische Substanzen (Acetylcellulose) in absolutem Eis-

¹⁾ *Pfeiffer*: *Wiedemanns Ann.* **25**. 232 (1885).

²⁾ *Taylor* und *Acree*: *Journ. Amer. Chem. Soc.* **38**. 2403 (1916).

³⁾ Kaiser-Wilhelm-Institut für Silicatforschung, Berlin-Dahlem.

essig¹⁾). Als Thermostat wurde bei diesen Messungen eine Flasche mit schmelzendem Eisessig verwendet, der gut durchgerührt wurde.

Für Leitfähigkeitsmessungen an Stoffen, die besonders feuchtigkeitsempfindlich²⁾, zersetzlich und oxydabel sind³⁾, wurden besondere Gefäße konstruiert, ebenso für Arbeiten bei erhöhter Temperatur⁴⁾, bei erhöhtem Druck⁵⁾ und für Untersuchungen an geschmolzenen Salzen⁶⁾. Auch feste Elektrolyte können nach Schmelzen und Wiedererstarren in geeigneten Leitfähigkeitsgefäßen gemessen werden⁷⁾.

24. Bestimmung der Widerstandskapazität von Gefäßen.

Der elektrische Widerstand ist proportional der Länge (l) und umgekehrt proportional dem Querschnitt (q) des stromdurchflossenen Leiters, die spezifische Leitfähigkeit ist gleich dem reziproken Wert des spezifischen Widerstandes.

$$\kappa = \frac{l}{q} \cdot \frac{1}{R}.$$

Das Verhältnis $\frac{l}{q}$ ist bei metallischen Leitern leicht zu bestimmen,

bei Flüssigkeiten läßt sich $\frac{l}{q}$ nur dann ausmessen, wenn man ein gerades zylindrisches Leitfähigkeitsgefäß benutzt, dessen Elektroden den Querschnitt vollständig ausfüllen. Befindet sich die zu untersuchende Flüssigkeit aber in einem der üblichen Leitfähigkeitsgefäße (Absatz 23), so muß das Gefäß zunächst mit einer Flüssigkeit von bekanntem Leitvermögen geeicht werden. Der Wert für $\frac{l}{q}$ entspricht dem Widerstand, den das Gefäß dem Strome

bietet, wenn es mit einer Flüssigkeit vom spezifischen Leitvermögen 1 gefüllt ist, man bezeichnet diesen Wert als Widerstandskapazität (C)

¹⁾ In Gemeinschaft mit Dr. Stahn.

²⁾ F. Bergius: Zeitschr. f. Physik. Chem. **72**. 338 (1910) (Schwefelsäure).

³⁾ R. Jellinek: Zeitschr. f. physik. Chem. **76**. 257 (1911) (Natriumhydro-sulfit).

⁴⁾ A. A. Noyes und W. D. Coolidge: Zeitschr. f. physik. Chem. **46**. 323 (1903); J. W. Mac Bain und W. Taylor: ebenda. **76**. 179 (1911).

⁵⁾ R. Bogoywski und G. Tamman: Zeitschr. f. physik. Chem. **20**. 1 (1896); A. Bogojawlenski und G. Tamman: ebenda. **27**. 457 (1898); F. Körber: ebenda. **67**. 212 (1909).

⁶⁾ R. Arndt: Zeitschr. f. Elektrochem. **12**. 337 (1906); R. Lorenz und H. F. Kalmus: Zeitschr. f. physik. Chem. **59**. 17 (1907); H. W. Aten: ebenda. **66**. 641 (1909); **73**. 578 (1910); **78**. 1 (1911); F. M. Jaeger und B. Kapma: Zeitschr. f. anorg. Chem. **113**. 27 (1920).

⁷⁾ W. Kohlrausch: Wiedemanns Ann. **17**. 642 (1882); C. Tubandt: Nernst-festschrift. Halle 1912. S. 446.

des Gefäßes. Hat man eine Flüssigkeit vom Leitvermögen κ , so ist der Widerstand κ mal kleiner.

$$R = \frac{C}{\kappa}.$$

Man füllt das zu eichende Gefäß mit einer Flüssigkeit von bekanntem Leitvermögen (κ), bestimmt den Widerstand (R) und berechnet die Widerstandskapazität (C) aus obiger Gleichung.

Ist der Zuleitungswiderstand (r) nicht hinreichend klein gegen den zu messenden Widerstand (R), so muß er in Rechnung gesetzt werden.

$$C = \kappa (R - r).$$

Man bestimmt den Zuleitungswiderstand nach dem Füllen des trockenen Gefäßes mit Quecksilber, vor dem Platinieren der Elektroden.

Zur annähernden Schätzung der Zuleitungswiderstände dienen folgende Angaben: Der Widerstand eines Kupferdrahtes beträgt

$\frac{1}{60} \frac{l}{q}$ Ohm, wenn die Länge (l) in Metern der Querschnitt (q) in Quadratmillimetern gemessen wird. Für den Widerstand von Kabeln ist die Anzahl der Einzeldrähte zu berücksichtigen. Der

Widerstand von reinem Platindraht ist $\frac{1}{7} \frac{l}{q}$ Ohm, bei unreinem

Platin kann der Widerstand bis auf das Doppelte steigen. Der Querschnitt eines blanken Drahtes, von dem 1 Meter m g wiegt, be-

trägt bei Kupfer $\frac{m}{8.7}$ bei Platin $\frac{m}{21} mm^2$.

In Tabelle IV auf S. 1613 ist eine Reihe von geeigneten Eichungsflüssigkeiten angegeben, deren Leitvermögen von *Kohlrausch*¹⁾ genau bestimmt worden ist. Alle diese Flüssigkeiten sind leicht zu reproduzieren.

1. Schwefelsäure von maximaler Leitfähigkeit enthält 30 Gewichtsprocente H_2SO_4 , spezifisches Gewicht bei 18° , gleich 1.223. Käufliche „reine“ Schwefelsäure ist als genügend rein anzusehen; 378 g oder 206 cm^3 einer 97%igen Originalsäure werden mit Wasser auf 1 l verdünnt. Das Leitvermögen $\kappa_{max_{18}} = 0.7398$ wird durch einen Fehler des spezifischen Gewichtes von 0.005 um etwa 0.0004 vermindert.

2. Magnesiumsulfatlösung von maximaler Leitfähigkeit enthält 17.4 Gewichtsprocente $MgSO_4$ spezifisches Gewicht bei $18^\circ = 1.190$. Käufliches Magnesiumsulfat (purissimum) ist meist rein genug, zur Sicherheit kann man eine heißgesättigte Lösung herstellen und umkristallisieren.

¹⁾ *Kohlrausch und Holborn: Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898.*

TABELLE IV.

Spezifisches Leitvermögen (α) von Normalflüssigkeiten zur Bestimmung der Widerstandskapazität von Gefäßen.

t	H ₂ SO ₄ (max.)	Na Cl (gesättigt)	KCl (normal)	Mg SO ₄ (max.)	KCl n/10	KCl n/50	KCl n/100	Gipslösung (gesättigt)
0	0.5184	0.1345	0.06541	0.02877	0.00715	0.001521	0.000776	
1	5304	1386	06713	2979	0736	1566	0800	
2	5425	1427	06886	3083	0757	1612	0824	
3	5547	1469	07061	3188	0779	1659	0848	
4	5669	1512	07237	3294	0800	1705	0872	
5	5792	1555	07414	3402	0822	1752	0896	
6	5915	1599	07593	3512	0844	1800	0921	
7	6038	1643	07773	3623	0866	1848	0945	
8	6161	1688	07954	3735	0888	1896	0970	
9	6285	1734	08136	3849	0911	1945	0995	
10	6408	1779	08319	3963	0933	1994	1020	
11	6532	1826	08504	4079	0956	2043	1045	
12	6656	1872	08689	4197	0979	2093	1070	
13	6780	1919	08876	4315	1002	2142	1095	
14	6904	1966 ₇	09063	4434	1025	2193	1121	
15	7028	2014 ₈	09252	4555	1048	2243	1147	
16	7151	2062 ₉	09441	4676	1072	2294	1173	
17	7275	2111 ₅	09631	4799	1095	2345	1199	0.001734
18	7398	2160 ₅	09822	4922	1119	2397	1225	1782
19	7522	2209 ₉	10014	5046	1143	2449	1251	1831
20	7645	2256 ₆	10207	5171	1167	2501	1278	1880
21	7768	2309 ₆	10400	5297	1191	2553	1305	1928
22	7890	2360 ₀	10594	5424	1215	2606	1332	1976
23	8013	2411	10789	5551	1239	2659	1359	2024
24	8135	2462	10984	5679	1264	2712	1386	2071
25	8257	2513	11180	5808	1288	2765	1313	2118
26	8378	2565	11377	5937	1313	2819	1441	2164
27	8499	2616	0.11574	6067	1337	2873	1468	0.002211
28	8620	2669		6197	1362	2927	1486	
29	8740	2721		6328	1387	2981	1524	
30	0.8860	0.2774		0.06459	0.01412	0.003036	0.001552	

Man löst 424 Bittersalz ($\text{Mg SO}_4 + 7 \text{ H}_2 \text{ O}$) zu 1 l Lösung auf. Das Leitvermögen $\kappa_{\text{max}_{18}} = 0.04922$ wird durch einen Fehler des spezifischen Gewichtes von 0.003 um etwa 0.00001 vermindert.

3. Gesättigte Chlornatriumlösung hat ein von der Konzentration wenig abhängiges Leitvermögen. In 1 l Wasser löst sich (von der Temperatur sehr wenig beeinflusst) eine Menge von 360 g Na Cl. Man nimmt auf 1 l Wasser etwa 450 g, damit ein reichlicher Überschuß bleibt: Einen Teil des Salzes zerreibt man fein und gibt ihn erst dann zur Lösung, wenn dieselbe schon nahezu gesättigt ist. Durch Schütteln und leichtes Erwärmen erzielt man bald völlig Sättigung. Käufliches „reines“ Chlornatrium muß vor dem Gebrauch erhitzt werden, kleine Verunreinigungen durch Natriumsulfat, Chlormagnesium u. dgl. beeinflussen das Leitvermögen kaum. Das Leitvermögen der gesättigten Lösung $\kappa_{18} = 0.9161$ kann auf 1‰ genau angenommen werden.

4. Normalchlorkaliumlösung nach *Kohlrausch* hat ein spezifisches Gewicht bei 18° = 1.04492 und enthält im Liter 74.555 g KCl (mit Messinggewichten in Luft gewogen), diese Zahlen beziehen sich auf das von *Kohlrausch* benutzte alte Molekulargewicht von KCl, das neue Molekulargewicht ist um 0.02 kleiner. Zeigt das käufliche „reine“ Salz nur eine mäßige Gelbfärbung der Bunsenflamme und keine erhebliche Reaktion auf Schwefelsäure, so kann es mit einem möglichen Fehler von 1‰ verwendet werden. Umkristallisieren aus heißgesättigter Lösung macht keine Schwierigkeiten (Ausbeute etwa 40%). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Leitfähigkeitswasser erhält man ein zuverlässig reines Salz¹). Vor dem Abwiegen erhitzt man das Salz zu starker Glut und kühlt im Exsiccator. Das spezifische Gewicht muß stets genau bestimmt werden, da einer Einheit der vierten Dezimale 2‰ Fehler entsprechen.

Für die n_{10} -Chlorkaliumlösung löst man nach *Kohlrausch* 7.455 g (in Luft gewogen) zu 1 l, oder man verdünnt 10 cm³ Normallösung auf 100 cm³ n_{50} - und n_{100} -Chlorkaliumlösung wird durch Verdünnen der n_{10} -Lösung gewonnen.

5. Gesättigte Gipslösung ist zur Bestimmung kleiner Kapazitäten geeignet. Fein gepulverter Gips wird in einem Gefäß aus Jenaer Glas mehrmals in reinem Wasser ausgewaschen. Dann gießt man die nötige Menge Wasser auf, läßt das Pulver größtenteils absitzen und gießt die überstehende mäßig trübe Flüssigkeit in das zu bestimmende Widerstandsgefäß. Bei Verwendung von reinem Gips beträgt die Fehlergrenze einige ‰, bei käuflichem Gips nach gutem Auswaschen etwa 1%. Eine mäßige Trübung beeinflusst das Leitvermögen nicht merklich, doch ist das Absetzen von Pulver in engen Verbindungen zu vermeiden. Eine

¹ H. C. Parker und E. W. Parker: Journ. Amer. Chem. Soc. **46**. 316 (1924).

konstante Leitfähigkeit der Lösung stellt sich meist erst nach einiger Zeit ein, vermutlich spielt auch die Körnchengröße des Gipspulvers eine Rolle.

Die Lösungen von Schwefelsäure und Magnesiumsulfat maximaler Leitfähigkeit und auch die gesättigte Kochsalzlösung lassen sich gut aufbewahren, da die durch Verdunstung entstehenden kleinen Gehaltsänderungen das Leitvermögen nicht merklich beeinflussen. Die Leitfähigkeit der Chlorkaliumlösung ist gegen geringe Konzentrationsänderungen sehr empfindlich.

Bei allen Lösungen ist die Reinheit des lösenden Wassers von Bedeutung, man muß daher zu den Werten der Tabelle IV die Eigenleitfähigkeit des Wassers hinzurechnen, das ist bei Verwendung guten Wassers nur bei schlecht leitenden Lösungen von Bedeutung.

Bei der Eichung arbeitet man nach Möglichkeit mit Widerständen von gleicher Größenordnung, wie sie bei der eigentlichen Messung vorhanden sind, dem entsprechend ist die Eichflüssigkeit auszuwählen. Ist die Apparatur für Widerstände von 50 bis 2000 Ohm geeignet, so verwendet man:

Maximalschwefelsäure	etwa von $C = 40$ bis 1500
Gesättigte Chlornatriumlösung	„ „ 10 „ 400
Normalchlorkaliumlösung	„ „ 5 „ 200
Maximale Magnesiumsulfatlösung	„ „ 3 „ 100
$n/_{10}$ -Chlorkaliumlösung	„ „ 0.5 „ 20
$n/_{50}$ dergl. oder gesättigten Gipslösung „ „	0.1 „ 4
$n/_{100}$ dergl.	„ „ 0.05 „ 2

Sollen die gemessenen Widerstände zwischen 100 und 1000 Ohm liegen, was im allgemeinen vorzuziehen ist, so sind die Zahlen der ersten Reihe zu verdoppeln, die der zweiten Reihe zu halbieren. Man verwendet dann z. B. n -KCl-Lösung für Kapazitäten $C = 10$ bis 100.

Die in Tabelle IV angegebenen Werte gehen auf *Kohlrausch* zurück, sie wurden bisher den meisten Kapazitätsbestimmungen zugrunde gelegt. In Tabelle IVa sind neuere Leitfähigkeitswerte für Kaliumchloridlösungen zusammengestellt, die von *H. C. Parker* und *E. W. Parker*¹⁾ bestimmt wurden, sie weichen um 0.1 bis 0.2 % von den früheren Werten ab und sind diesen an Genauigkeit überlegen.

Die Kapazität eines Leitfähigkeitsgefäßes kann auch durch Vergleich mit einem anderen Gefäß von bekannter Kapazität bestimmt werden. Man füllt das zu bestimmende und das bekannte Gefäß mit derselben Flüssigkeit, stellt sie in dasselbe Bad und

¹⁾ *H. C. Parker* und *E. W. Parker*: Journ. Amer. Chem. Soc. **46**. 312 (1924).

vergleicht ihre Widerstände nach der Brückenmethode. Die Kapazitäten verhalten sich dann wie die Widerstände:

$$C : C_0 = R : R_0,$$

oder wenn die Zuleitungswiderstände berücksichtigt werden müssen:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{R - r}{R_0 - r_0}.$$

TABELLE IVa.

Spezifisches Leitvermögen von Kaliumchloridlösungen¹⁾.

t	1 Mol KCl in 1000 cm ³ Lösung (76.6276 g auf 1000 g Wasser)	0.1 Mol KCl in 1000 cm ³ Lösung (7.47896 g auf 1000 g Wasser)	0.01 Mol KCl in 1000 cm ³ Lösung (0.746253 g auf 1000 g Wasser)
0	0.06509 ₈	0.007129 ₅	0.0007728 ₄
5	0738 ₇₆	0820 ₅₅	0892 ₀₃
10	0828 ₈₆	0931 ₅₈	1015 ₁₃
15	0921 ₃₂	1046 ₀₃	1142 ₁₅
18	09779 ₀	11163 ₆	12202 ₃
20	1016 ₀₇	11639 ₈	1273 ₀₇
25	1113 ₂₂	12852 ₄	14078 ₉
30	0.1212 ₆₇	0.01409 ₉₆	0.001546 ₆₁

Die Widerstandsgefäße aus Porzellan, Quarzglas u. dgl. die zur Leitfähigkeitsbestimmung geschmolzener Salze dienen, können bei Zimmertemperatur mit den oben angegebenen Normallösungen geeicht werden. Die Widerstandskapazität für die hohe Temperatur t berechnet man nach der Formel:

$$C_t = C_0 (1 - \beta t),$$

wobei β den linearen Ausdehnungskoeffizienten des Gefäßmaterials bezeichnet. Soll C unmittelbar gemessen werden, so läßt sich geschmolzener Kalisalpeter als Eichflüssigkeit benutzen. Kalisalpeter schmilzt bei 334°, sein Leitvermögen α ist bei

$$\begin{array}{l|l} 350^\circ = 0.666 & 450^\circ = 0.966 \\ 400^\circ = 0.818 & 500^\circ = 1.107^2) \end{array}$$

das Salz ändert sich langsam während längeren Gebrauches, indem es Sauerstoff abgibt.

¹⁾ Messungen von H. C. Parker und E. W. Parker: Journ. Amer. Chem. Soc. **46**. 312 (1924).

²⁾ F. M. Jaeger und B. Kapma: Zeitschr. f. anorg. Chem. **113**. 27 (1920).

25. Leitfähigkeitswasser.

Bei allen Bestimmungen der Leitfähigkeit ist die Verwendung sehr reinen Wassers von größter Bedeutung. Man erhält es am besten durch zweckentsprechende, wiederholte Destillation. Flüchtige Produkte, wie Ammoniak oder Kohlensäure, die in das Destillat übergehen könnten, bindet oder zerstört man durch geeignete Zusätze. Man destilliert deshalb einmal unter Zusatz einer nicht flüchtigen Säure (Schwefelsäure) und ein zweites Mal unter Zusatz basischer Stoffe (Ca O oder Ba O). Etwaige organische Verunreinigungen werden durch Oxydation mit Kaliumpermanganat beseitigt, das Permanganat wird gleichzeitig mit der Schwefelsäure zugesetzt. Salze, mit Ausnahme einiger Ammoniaksalze bleiben meist bis zuletzt zurück, Gase gehen vorzugsweise im Anfang mit über; die ersten und letzten Anteile einer Destillation sind daher stets zu verwerfen. Gläserne Kühler sind wenig geeignet, Quarz ist das beste Material für Kühler und Auffanggefäße, allenfalls kann man auch Kühler aus Zinn verwenden (Silber ist weniger zu empfehlen¹⁾ und Vorlagen aus gut ausgedämpftem Jenaer Glas. Der Reinigungsprozeß wird durch Leitfähigkeitsbestimmungen kontrolliert, die mit blanken Platinelektroden ausgeführt werden.

Wird das übliche destillierte Wasser der Laboratorien ein zweites Mal aus einer Quarzretorte mit einem Quarzkühler destilliert, so erhält man leicht ein Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit $1 \cdot 10^{-6}$, dieses Wasser ist für die meisten Versuche geeignet, reineres Wasser ist in Berührung mit Luft überhaupt nicht zu erhalten, da der normale Gehalt an Luftkohlensäure genügt, um dem Wasser diese Leitfähigkeit zu geben²⁾.

Das reinste bisher gewonnene Wasser wurde von *Kohlrausch* und *Heydweiller*³⁾ durch Vakuumdestillation dargestellt, es zeigte bei 18° ein Leitvermögen $\kappa = 4.2 \cdot 10^{-7}$.

Theoretische Gründe sprechen dafür, daß diese Leitfähigkeit der des absolut reinen Wassers sehr nahe kommt. *Weiland*⁴⁾ erhielt Wasser von der Leitfähigkeit $\kappa = 5.3 \cdot 10^{-8}$, indem er das übliche Leitfähigkeitswasser aus einem Destillierapparat aus Quarz in eine Leitfähigkeitszelle aus Quarz hineindestillierte. Diese Destillation ging in Luft vor sich, die frei war von Kohlensäure und Ammoniak.

Bei Arbeiten mit ultrareinem Wasser müssen alle Gefäße mit kohlensäurefreier Luft gespült und durch hintereinandergeschaltete Absorptionsgefäße von der Atmosphäre abgeschlossen werden.

¹⁾ *O. Hönigschmid* und *L. Birkenbach*: Chem. Ber. **54**. 1873 (1921).

²⁾ *James Kendall*: Journ. Amer. Chem. Soc. **38**. 1480, 2460 (1916).

³⁾ *Kohlrausch* und *Heydweiller*: *Wiedemanns Ann.* **53**. 209 (1894); *Zeitschr. f. phys. Chem.* **14**. 317 (1894).

⁴⁾ *Weiland*: Journ. Amer. Chem. Soc. **40**. 131 (1918); siehe auch *Ch. A. Kraus* und *W. B. Dexter*: Amer. Chem. Soc. **44**. 2468 (1922).

Hat man den Wert für die Leitfähigkeit einer Lösung bestimmt, so muß (bei schlecht leitenden Lösungen) die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels in Abzug gebracht werden. Dies ist aber nur zulässig, wenn die Verunreinigungen des Lösungsmittels mit dem gelösten Stoff chemisch nicht reagieren; man muß also wissen, welcher Art der verunreinigende Stoff ist. Zu diesem Zwecke gibt man nach und nach kleine Mengen hochverdünnter Salzsäure zu dem Lösungswasser und bestimmt die Leitfähigkeit. War das Wasser frei von Basen, so steigt die Leitfähigkeit nach Kurve *a*, Fig. 1007, enthielt es eine Base, so erhält man Kurven wie *b*, je nach der Stärke der verunreinigenden Base. Den Gegenversuch kann man mit Kali machen. Es empfiehlt sich, stets beide Proben zu machen, da bei Säure oder Alkali allein zufällige Kompensation eintreten kann, wobei die Kurve *a* vorgetäuscht wird.

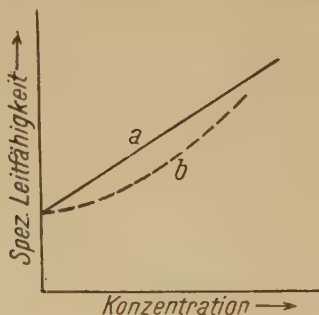


Fig. 1007. Leitfähigkeitskurven (zur Probe auf Verunreinigungen).

Es ist immer sehr schwierig, Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten Lösungen richtig auszuwerten, wenn nicht mit ultra-reinem Wasser gearbeitet wird. Verschiedene Autoren haben sich bemüht, Tabellen aufzustellen, aus denen man ermitteln kann, welchen Anteil die Eigenleitfähigkeit von Wasser verschiedener Reinheit am Gesamtleitvermögen einer Lösung hat¹⁾; diese „Wasserkorrekturen“ sind aber nur für Lösungen von Salzen anwendbar, die nicht hydrolytisch gespalten sind. Bei Wasser von üblicher Reinheit $\kappa = 1$ bis $2 \cdot 10^{-6}$ ändert sich das Leitvermögen mit der Temperatur pro Grad etwa um 2 bis 2.5 % (in der Nähe der Zimmertemperatur), für das oben erwähnte reinste Wasser fanden Kohlrausch und Heydweiller eine viel größere Veränderlichkeit des Leitvermögens mit der Temperatur:

Bei	— 2°	0°	+ 2°	4°	10°	18°	26°	34°	50°
$10^8 \cdot \kappa$	1.47	1.58	1.80	2.02	2.85	4.41	6.70	9.62	18.9

¹⁾ James Kendall: Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1480 und 2460 (1916); **39**, 9 (1917); E. W. Washburn: Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 108 (1918); H. Remy: Zeitschr. f. Elektrochem. **31**, 88 (1925).

26. Nichtwässrige Lösungen.

In den meisten Fällen wird es sich um die Bestimmung des Leitvermögens wässriger Lösungen handeln, doch können unter Umständen auch andere Lösungsmittel in Frage kommen. Die Meßtechnik ist dabei die gleiche wie bei den wässrigen Lösungen, doch hat man es vielfach mit besonders kleinen Leitfähigkeitswerten zu tun. Tabelle V gibt eine Übersicht über die Größenordnung der spezifischen Leitfähigkeit einer Anzahl reiner Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur. Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus Beobachtungen an Stoffen, die durch sorgfältige fraktionierte Destillation gereinigt wurden. Durch fortschreitende Reinigung gelangt man meist zu noch geringeren Leitfähigkeitswerten. Durch elektrische Reinigung (langdauernde Gleichstromelektrolyse) gelang es, die spezifische Leitfähigkeit von Kohlenwasserstoffen bis auf $\kappa = 10^{-18}$ herabzusetzen¹⁾. Für solche extrem reinen Flüssigkeiten hat das *Ohmsche* Gesetz keine Gültigkeit mehr, die Stromstärke wird unabhängig von der angelegten Spannung.

TABELLE V.

Größenordnung der spezifischen Leitfähigkeit reiner Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur²⁾.

Schwefelsäure, H_2SO_4	$\geq 1 \cdot 10^{-2}$
Salpetersäure, HNO_3	$\geq 1 \cdot 5 \cdot 10^{-2}$
Ameisensäure, HCOOH	$1 \cdot 5 - 6 \cdot 10^{-5}$
Methylalkohol, CH_3OH	$1 - 2 \cdot 10^{-6}$
Nitromethan, CH_3NO_2	$1 - 5 \cdot 10^{-7}$
Äthylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$1 - 2 \cdot 10^{-7}$
Acetonitril, CH_3CN	$2 - 5 \cdot 10^{-7}$
Nitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$0 \cdot 2 - 2 \cdot 10^{-7}$
Aceton, CH_3COCH_3	$0 \cdot 3 - 1 \cdot 10^{-7}$
Ammoniak, NH_3	$\approx 1 \cdot 10^{-7}$
Schwefeldioxyd, SO_2	$< 0 \cdot 5 - 1 \cdot 10^{-8}$
Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$< 0 \cdot 5 \cdot 10^{-7}$
Chloroform, CHCl_3	$< 1 \cdot 10^{-8}$
Benzol, C_6H_6	$< 1 \cdot 10^{-8}$

27. Kapazität, Selbstinduktion, Polarisation.

Zur Leitfähigkeitsbestimmung der Elektrolyte wird meist mit Wechselstrom gearbeitet, um die störenden Wirkungen der

¹⁾ G. Jaffé: Ann. d. Phys. (4.) **25**. 257 (1908); **28**. 326 (1909); **32**. 148 (1910); **36**. 25 (1911); J. Schröder: Ann. d. Phys. **29**. 125 (1909); J. Carvallo: Compt. rend. **151**. 717 (1910); **156**. 1609 und 1755 (1912); Journ. d. Phys. (5.) **4**. 387 (1914); Ann. d. Phys. (1.) 179 (1914); H. Z. van der Bijl: Ann. d. Phys. (4.) **39**. 170 (1912); J. Faßbinder: Ann. d. Phys. (4.) **48**. 449 (1915).

²⁾ Nach P. Walden: Das Leitvermögen der Lösungen. 2. Leipzig 1924.

Polarisation nach Möglichkeit auszuschalten (Absatz 17), diese Verwendung von Wechselstrom bringt aber zwei andere Fehlerquellen mit sich. Treten Selbstinduktion oder Kapazitäten in einem der Brückenzeige auf, so zeigt sich, ähnlich wie bei der Polarisation, eine scheinbare Widerstandsänderung in dem betreffenden Zeige. Für den scheinbaren Widerstand R' eines Leiters vom Ohmschen Widerstand R gelten die Formeln:

$$\text{Bei Kapazität } R' = \frac{R}{\sqrt{1 + \omega^2 C^2 R^2}};$$

$$\text{bei Selbstinduktion } R' = R \sqrt{1 + \omega^2 \frac{L^2}{R^2}};$$

$$\text{bei Polarisation } R' = R \sqrt{1 + \frac{P^2}{\omega^2 R^2}}.$$

Hierbei bedeutet ω die Kreisfrequenz des Wechselstromes, L den Selbstinduktionskoeffizienten, P die Initialkonstante der Polarisation und C die elektrostatische Kapazität. Je höher die Frequenz des Stromes ist, desto größer werden die Fehler, die durch Kapazitäten und Selbstinduktionen bedingt sind, die Polarisation dagegen verringert sich mit wachsender Stromfrequenz.

Unschärfe des Tonminimums, Unsymmetrie der Klangfarbe deuten darauf hin, daß Fehlerquellen (Polarisation, Kapazität, Selbstinduktion) vorhanden sind. Wenn trotz einiger Unschärfe der Ort des Minimums deutlich zu erkennen ist, so läßt sich in den meisten Fällen der gesuchte Widerstand mit hinreichender Genauigkeit bestimmen; bei sehr großen und sehr kleinen Widerständen aber und bei Präzisionsmessungen müssen alle Störungen vermieden werden. Die in einem Brückenzeige auftretende Polarisation, Selbstinduktion oder Kapazität sucht man unschädlich zu machen, indem man in einem anderen Zeige absichtlich gleichartige Erscheinungen von entsprechender Größe hervorrufft.

Kondensatorwirkungen können am Vergleichswiderstand und an der elektrolytischen Zelle auftreten, man stellt durch Probieren fest, ob Kapazitätserhöhung des einen oder anderen Brückenzeiges von Nutzen ist. Man benutzt dazu kleine variable Kondensatoren, die je nach Bedarf zum Leitfähigkeitsgefäß oder zum Vergleichswiderstand parallelgelegt werden. Drehkondensatoren, wie sie beim Rundfunk verwendet werden, sind gut geeignet, Kapazitäten von einigen 100 cm reichen meist aus.

Die Anwendung kompensierender Kapazitäten ist in vielen Fällen nicht zu vermeiden. Drahtwiderstände höherer Ohmzahl

sind weit schwieriger kapazitätsfrei als selbstinduktionsfrei herzustellen, außerdem macht sich die Kondensatorwirkung der elektrolytischen Zelle bemerkbar. Verwendung sinusförmigen Stromes erleichtert die Abgleichung störender Kapazitäten.

Leitfähigkeitsgefäße in wassergefüllten Thermostaten zeigen leicht Kondensatoreigenschaften; die als Dielektrikum wirkende Gefäßwand wird an beiden Seiten aufgeladen. Durch Verwendung von nichtleitenden Badflüssigkeiten (z. B. Petroleum) können diese Kondensatorwirkungen erheblich eingeschränkt werden.

Selbstinduktion kann nur beim Vergleichswiderstand auftreten, sie läßt sich kompensieren durch eine variable Selbstinduktion, die vor die Leitfähigkeitszelle gelegt wird. Polarisierung kann durch eine zweite elektrolytische Zelle kompensiert werden¹⁾, die mit dem gleichen Elektrolyten gefüllt ist, wie die Meßzelle und mit Elektroden gleicher Oberflächen versehen ist. Doch ist bei Selbstinduktion und Polarisierung ein Ausgleichsverfahren wenig ratsam, da durch das Einfügen von Selbstinduktionen und Polarisationszellen leicht neue Fehlerquellen entstehen können. Man kann auf diese Weise ein Minimum erhalten, das zwar scharf, aber in seiner Lage fehlerhaft ist²⁾. Es ist daher besser, Selbstinduktion und Polarisierung durch geeignete Versuchsanordnungen möglichst zu vermeiden. Man verwende also induktionsfreie Widerstände, die im Handel erhältlich sind, und vermeide Polarisationserscheinungen durch passende Wahl der Widerstandskapazität, durch geringe Intensität des Meßstromes und vor allem durch geeignete Elektroden (Absatz 22).

28. Temperatur.

Bei allen Messungen des elektrolytischen Leitvermögens ist auf genaue Temperaturbestimmungen zu achten. Das Leitvermögen steigt pro Grad Temperaturerhöhung um 1.5 bis 2.5%, die Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit muß daher gut definiert sein, bei einigermaßen genauen Messungen etwa auf 0.05°.

Die Zunahme des Leitvermögens pro Grad Celsius ausgedrückt als Bruchteil des Leitvermögens bei 18°³⁾ nennt man den Temperaturkoeffizienten c des Leitvermögens. Sind κ_1 und κ_2 die Leitvermögen bei den Temperaturen t_1 und t_2 , so ist der mittlere Temperaturkoeffizient zwischen den Temperaturen t_1 und t_2 :

$$c = \frac{1}{\kappa_{18}} \cdot \frac{\kappa_2 - \kappa_1}{t_2 - t_1}.$$

¹⁾ F. Bergius: Zeitschr. f. phys. Chem. **72**. 338 (1910).

²⁾ M. Wien: Wiedemanns Ann. **58**. 37 (1896)

³⁾ Bei manchen Autoren wird 0° als Normaltemperatur angenommen.

Für größere Intervalle genügt bei mäßiger Temperatur meist ein quadratischer Ausdruck, den man in der Form zu schreiben pflegt:

$$\kappa_t = \kappa_{18} [1 + c(t - 18) + c'(t - 18)^2].$$

In wässrigen Lösungen starker Salze und Säuren läßt sich für verdünnte Lösungen ziemlich genau c' aus c schätzen, nämlich $c' = 0.0163 (c - 0.0174)$; c' ist meist positiv, denn selten (fast nur bei Säuren) findet sich $c < 0.0174$, das Leitvermögen wächst also in der Regel beschleunigt. Bei höherer Temperatur dagegen wird das Anwachsen verzögert und kann sogar in ein Absteigen übergehen, besonders bei Salzen mit mehrwertigen Ionen.

Bei Schmelzen ist der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens etwa zehnmal kleiner als bei Lösungen, und bleibt in weiten Grenzen nahezu konstant.

Man hängt das Gefäß mit der zu untersuchenden Flüssigkeit in einen gut regulierten Thermostaten. Bei dieser Aufhängung müssen Zerrungen und Verschiebungen der Elektroden sorgfältig vermieden werden, deshalb führt man die Zuleitungsdrähte zunächst zu Quecksilbernäpfen, zu denen andererseits dicke an beiden Enden gut amalgamierte Kupferdrähte von den Elektroden führen.

Zu kleine Gefäße sind nach Möglichkeit zu vermeiden, da die Temperaturerhöhung mit der Abnahme der Flüssigkeitsmenge steigt, andererseits folgen große Flüssigkeitsmengen nur langsam der Temperatur des Thermostatenbades. Dünnwandige Gefäße erleichtern den Wärmeausgleich. Der zur Messung verwendete Strom soll möglichst schwach sein und ist nur während der Ablesungen einzuschalten, um unnütze Stromwärme zu vermeiden. Durch einen Vorversuch bestimmt man angenähert die zu erwartende Einstellung, dann unterbricht man, wartet bis die Temperatur durch das Bad wieder ausgeglichen ist, und führt die endgültige Messung rasch aus.

Um den Thermostaten zu ersparen, hat *Remesow*¹⁾ ein Vakuumleitfähigkeitsgefäß angegeben. Es ist ein Dewargefäß, an dessen Deckel zwei Elektroden und ein Thermometer montiert sind, auch eine Mikrobürette zu konduktometrischen Titrationen läßt sich anbringen. Das Dewargefäß schützt die zu untersuchende Flüssigkeit gut gegen die Einwirkungen der Außentemperatur, Temperaturänderungen durch die Stromwärme werden aber nicht ausgeglichen.

29. Leitfähigkeitsbestimmungen mit Gleichstrom.

Gleichstrommethoden werden nur zur Messung sehr großer Elektrolytwiderstände angewendet, sie sind den Wechselstrommethoden oft vorzuziehen, wenn es sich um Leitfähigkeits-

¹⁾ *Remesow*: Biochem. Zeitschr. **189**. 33 (1927).

bestimmungen besonders schlechter Leiter handelt. Bei Widerständen $> 10^5$ Ohm kann man starke Gleichspannungen (einige 100 Volt) an die elektrolytische Zelle legen, ohne daß Störungen durch die Stromwärme entstehen. Neben solch hohen Spannungen ist die Polarisierung (Größenordnung etwa 1 Volt) zu vernachlässigen. Wenn es nötig ist, können die zu messenden Widerstände durch Verwendung von Capillarröhren noch vergrößert werden. Man arbeitet mit großen, gut platinieren Elektroden und ganz kurzem Stromschluß, damit die Polarisierung ohne Wirkung bleibt. Bei längerem Stromdurchgang könnten erhebliche Fehler durch elektrolytische Verschiebung entstehen. Die in schlecht leitenden Flüssigkeiten nur spärlich vorhandenen Ionen werden durch be-

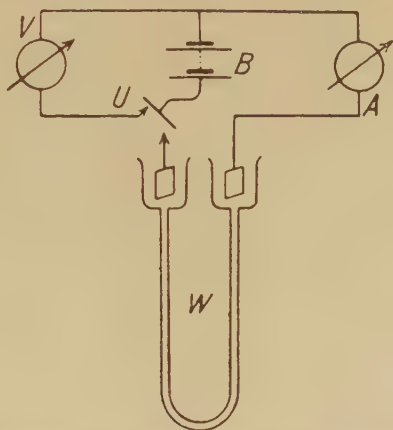


Fig. 1008. Widerstandsmessung mit Gleichstrom; Vernachlässigung der Polarisierung.

deutende elektromotorische Kräfte rasch verschoben, dadurch kann sich in wenigen Sekunden der Widerstand um viele Prozente ändern. Bildung von Hydroxyden und Säuren aus Salzen verkleinert den Widerstand, durch Hinaustreiben leitender Bestandteile wird der Widerstand vergrößert. Man schließe enge Röhren an weite Gefäße an, die die Elektroden enthalten (Fig. 1008).

Beim Arbeiten mit sehr großen Widerständen können leicht Fehler durch Nebenschlüsse entstehen. Es ist daher notwendig, alle Leitungen sorgfältig zu isolieren durch Unterlagen von Hartgummi, Paraffin, Glas u. dgl., man achte auch auf die Isolation der Stromschlüsse, die man anfassen muß, und vermeide Feuchtigkeitsniederschläge auf der Außenwand der Widerstandszelle.

Bei Widerstandbestimmungen mit Gleichstrom arbeitet man mit der *Wheatstoneschen Brücke*¹⁾ oder man mißt Stromstärke

¹⁾ Wählt man die Brückenzweige im Verhältnis 1 : 10 oder 1 : 100, so kann man einen verhältnismäßig kleinen Vergleichswiderstand verwenden.

und Spannung und berechnet daraus den Widerstand. In Fig. 1008 ist ein Schaltungsschema für eine derartige Messung gezeichnet. V ist ein hochohmiges Voltmeter, B die Stromquelle (Akkumulatorenbatterie). Durch den Umschalter U kann B entweder über V oder, über den Strommesser A und den zu messenden Widerstand W geschlossen werden. Bei genauen Messungen ist auch noch der innere Widerstand der Batterie W_B und der innere Widerstand des Strommessers W_A zu berücksichtigen.

$$W = \frac{E}{J} - W_B - W_A.$$

(Bestimmung des inneren Widerstandes galvanischer Elemente vgl. Absatz 21 c, Widerstand eines Galvanometers, Absatz 14.)

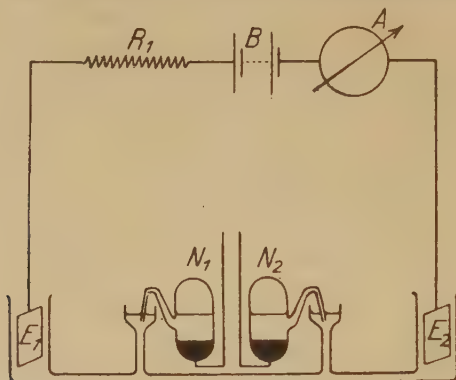


Fig. 1009. Widerstandsmessung mit Gleichstrom; Eliminierung der Polarisation.

Fig. 1009 zeigt das Schaltungsschema einer zuerst von *Fuchs*¹⁾ angegebenen Methode, mit deren Hilfe es möglich ist, den Einfluß der Polarisation ganz auszuschalten. B ist eine Gleichstromquelle (Akkumulatorenbatterie), R_1 ein Vorschaltwiderstand, A ein Strommesser; E_1 und E_2 sind die Elektroden des Leitfähigkeitsgefäßes. Mit Hilfe von zwei Normalelektroden N_1 und N_2 bestimmt man die Potentialdifferenz (E) an den Enden des von bekanntem Strom (J) durchflossenen Leiterstückes zwischen den Normalelektroden. Damit alle Störungen vermieden werden, die durch Elektrolyse an den Hauptelektroden auftreten könnten, werden N_1 und N_2 in einiger Entfernung von den Hauptelektroden angebracht.

Es ist dann der Widerstand des Leiterstückes $R = \frac{E}{J}$.

¹⁾ *F. Fuchs*: *Poggendorfs Ann.* **156**, 156 (1875); *E. Bouty*: *Compt. rend.* **98**, 140, 362, 797, 908 (1884) und folgende Bände; *Ann. de chim. phys.* (6.) **3**, 443 (1884); *S. Scheldon*: *Wiedemanns Ann.* **34**, 122 (1888); *E. Newberry*: *Journ. Chem. Soc. London.* **113**, 701 (1918); *E. D. Eastman*: *Journ. Amer. Chem. Soc.* **42**, 1648 (1920).

Die Widerstandskapazität wird in der gleichen Anordnung bestimmt, mit Hilfe von Flüssigkeiten bekannten Leitvermögens.

Die Stromstärke (I) kann gleichfalls durch eine Spannungsmessung bestimmt werden. Man mißt die Spannungsdifferenz E_{R_1} an den Enden des bekannten Widerstandes R_1 , dann ist

$$J = \frac{E_{R_1}}{R_1}; \quad R = \frac{E \cdot R_1}{E_{R_1}}.$$

Diese Methode ist für Präzisionsmessungen sehr geeignet.

30. Bestimmung der inneren Leitfähigkeit organischer Zellen (Höber).

Intakte Zellen, Pflanzenzellen sowohl wie Blutkörperchen, verhalten sich gegen den elektrischen Strom einigermaßen wie Nichtleiter; das können sie, selbst wenn ihr Inhalt vorzüglich leitet, falls nur die oberflächliche Plasmahaut als Isolator wirkt. Untersuchungen an Preßsäften aber werden meist nicht zum Ziele führen, da jede Zertrümmerung des normalen Gefüges im Protoplasma chemische Veränderungen nach sich zieht.

Von Höber wurden zwei Methoden ausprobt, die es ermöglichen, die Leitfähigkeit im Innern von Zellen zu messen, ohne sie zu verletzen, wie man auch die Leitfähigkeit der Flüssigkeit in einer gläsernen Flasche messen kann, ohne die Flaschen zu öffnen.

a) Die Kapazitätsmethode¹⁾.

Die Kapazität eines Kondensators vergrößert sich, wenn man in das Dielektrikum zwischen die Kondensatorplatten eine leitende Schicht einschiebt, und die Kapazitätssteigerung ist um so größer, je größer das spezifische Leitvermögen der Schicht ist. Hat man ein Gefäß mit Wasser gefüllt, darin zwei einander gegenüberstehende Metallplatten, so repräsentiert dies eine gewisse meßbare Kapazität. Bringt man ins Wasser zwischen die Platten ein dünnwandiges Glasrohr (Reagensglas), das nacheinander mit verschiedenen konzentrierten Salzlösungen gefüllt wird, so findet man, daß jedes Mal die Kapazität um so größer ist, je höher die spezifische Leitfähigkeit im Rohrrinnern ist. Die Kapazitätsänderung ist also ein Maß für die Änderung der inneren Leitfähigkeit. Füllt man das Rohr statt mit einer der Lösungen mit Zellen, so kann man durch Vergleich der jetzt gefundenen Kapazität mit den vorher erhaltenen Werten finden, welcher Salzkonzentration die innere Leitfähigkeit der Zellen entspricht.

¹⁾ Höber: *Pflügers Arch.* **133.** 237 (1910); *Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe.* 6. Aufl. Leipzig 1926. S. 478.

Das Schema der Apparatur ist in Fig. 1010 gezeichnet¹⁾. J ist ein Induktorium, F eine Funkenstrecke; diese betreiben einen aus der Selbstinduktion s_1 und der Kapazität C bestehenden Schwingungskreis; s_1 induziert die elektrischen Schwingungen auf die unterteilte Spule s_2 , und die Schwingungen verteilen sich dann auf die Brückenarme A und B , von denen jeder außer einem Teil der Spule eine Kapazität (c_1 und c_2) enthält. c_2 ist das beschriebene Gefäß mit seinen Elektrodenplatten und dem zwischen diese geschobenen Rohr, c_2 ist ein Wasserkondensator, dessen Kapazität dadurch variiert werden kann, daß man die obere bewegliche Elektrode gegen die untere annähert oder sie von ihr entfernt. Durch solche Verschiebungen kann man die Schwingungswiderstände in A und B so abgleichen,

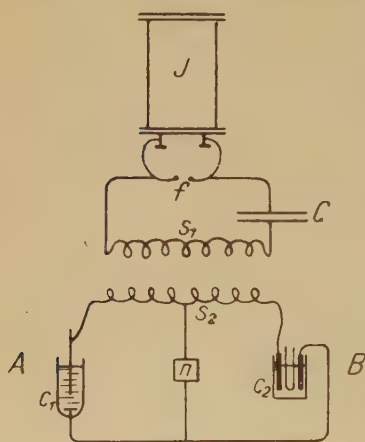


Fig. 1010.

Kapazitätsmethode (Höber).

messungen läßt sich zeigen, daß die Blutkörperchen eine nicht unbeträchtliche innere Leitfähigkeit besitzen; die Meßgenauigkeit der Methode ist aber gering.

b) Die Dämpfungsmethode²⁾.

In Fig. 1011 ist das Schema eines anderen Verfahrens dargestellt, das mehr leistet, als das erste. C ist ein Kondensator, L eine aus wenigen Windungen bestehende Drahtspule, die auf ein Becherglas gewickelt ist, K eine einzelne Koppelungswindung, durch die dem aus C , L und K bestehenden sekundären Schwingungskreis induktiv Schwingungen zugeführt werden. Die Schwin-

¹⁾ Vgl. Nernst: Wiedemanns Ann. **60**. 600 (1897); auch Zeitschr. f. physik. Chem. **14**. 622 (1894); ferner Nernst und Lerch: Ann. d. Phys. (4.) **15**. 834 (1904).

²⁾ Höber: Pflügers Arch. **148**. 189 (1912); Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. 6. Aufl. Leipzig 1926. S. 480.

gungen entstehen in einem Primärkreis, der aus Kapazität, Selbstinduktion und Funkenstrecke gebildet wird, der Primärkreis ist in der Figur nicht gezeichnet. Sind die einzelnen Bestandteile der Schwingungskreise so dimensioniert, daß die Schwingungen sehr frequent sind (etwa 10^7 pro Sekunde), so werden die Schwingungen merklich gedämpft, wenn das Becherglas in der Selbstinduktion L statt mit destilliertem Wasser mit einer Elektrolytlösung gefüllt wird; das Maß der Dämpfung ist um so größer, je größer die Leitfähigkeit der Lösung ist. Den Dämpfungsbetrag kann man mit Hilfe irgendeines Detektors für Schwingungen z. B. mit einem kleinen Funkendetektor F messen, in dem je nach der Schwingungsamplitude Funken leichter oder schwerer übergehen. Das Becherglas mit Elektrolytlösung repräsentiert sozusagen eine große Zelle, das Glas bedeutet die isolierende Plasmahaut, der Elektrolyt das

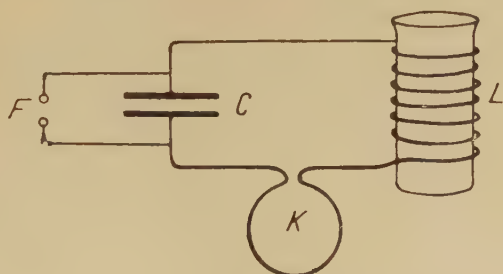


Fig. 1011. Dämpfungsmethode (Höber).

Plasma, und das Experiment hat gelehrt, daß an dem dämpfenden Einfluß dieses Elektrolytkernes auch nichts Wesentliches geändert wird, wenn der Elektrolyt durch zahllose isolierende Häutchen weiter unterteilt wird.

Die innere Leitfähigkeit von Blutkörperchen wurde in folgender Weise gemessen: das Becherglas wurde nacheinander mit Kochsalzlösungen verschiedener Konzentration gefüllt und für jede Konzentration die Dämpfung bestimmt, darnach wurde das Glas mit in Zuckertlösung gewaschenen Blutkörperchen gefüllt und festgestellt, daß die Dämpfung durch die Blutkörperchen der Dämpfung einer bestimmten Kochsalzlösung gleichkommt. Die innere Leitfähigkeit konnte dann der Leitfähigkeit dieser Kochsalzlösung gleichgesetzt werden.

Aus einer größeren Zahl von Versuchen an Blutkörperchen ergab sich eine innere Leitfähigkeit gleich 0.1 bis 0.4% Na Cl¹⁾. Diese nicht unerhebliche Schwankungsbreite der Leitfähigkeits-

¹⁾ Aschenanalysen von Blutkörperchen würden eine innere Leitfähigkeit entsprechend 0.45 bis 0.65% Na Cl erwarten lassen.

werte ist der Ausdruck von Mängeln der Methode, die ganz genaue Messungen noch nicht zulassen. „Als sichergestellt kann nur gelten, daß die Blutkörperchen eine recht erhebliche innere Leitfähigkeit besitzen, auch wenn die äußere Leitfähigkeit minimal ist, daß also freie Ionen in ihrem Inneren enthalten sind, die offenbar durch ein Diffusionshindernis am Austreten aus dem Inneren verhindert werden.“

Untersuchungen über die innere Leitfähigkeit von Muskeln wurden gleichfalls von Höber¹⁾ angestellt. Zu diesem Zweck wurde die Dämpfungsmethode so modifiziert, daß kleine Mengen Muskulatur (7.5 bis 18 cm³) ausreichten. Zur Entfernung der Serum-elektrolyte wurden die Muskeln fünf bis sechs Stunden lang mit Rohrzuckerlösung ausgelaugt. Da schätzungsweise nur drei Viertel bis vier Fünftel des Muskelvolumens kontraktile Muskelmasse ist, und da ferner der mit Zuckerlösung erfüllte tote Raum zwischen den Muskeln berücksichtigt werden muß, wurden die gemessenen Werte dementsprechend korrigiert. Es ergab sich eine innere Leitfähigkeit entsprechend einer Kochsalzlösung von 0.1 bis 0.2 % gegenüber einer äußeren (Kohlrausch) Leitfähigkeit von nur 0.02 bis 0.04 % Na Cl. Nach den Aschenanalysen wäre eine Leitfähigkeit von etwa 0.68 bis 0.64 % Na Cl zu erwarten. Die Messungen sind noch mit mancherlei Fehlerquellen behaftet, doch läßt sich daraus schließen, „daß in den Muskeln neben einem freien Anteil doch wohl auch ein größerer Teil der Salze in nicht dissoziierter Form vorhanden sein dürfte.“

31. Dämpfungsmethode von J. J. Thomson.

J. J. Thomson²⁾ hat die mathematische Theorie der von Leitern hervorgebrachte Schirmwirkungen in schnellen Wechsel-feldern behandelt und seine Resultate angewandt, um die Widerstände der Elektrolyte für Schwingungszahlen von der Größenordnung 10⁸ zu vergleichen. Zwischen einen Erreger und einem Empfänger brachte er eine Schicht des Elektrolyten, dessen Dicke gerade hinreichend war, um den Funken im Empfänger zu verhindern. Nach der Theorie ist die Dicke, welche eine bestimmte Schirmwirkung hervorbringt, dem spezifischen Widerstand des Elektrolyten proportional. Die Schichtdicken, die notwendig sind, um den Funken zu verhindern, verhalten sich wie die spezifischen Widerstände.

Eine ähnliche Methode ist von I. A. Erskine³⁾ ausgeprobt worden. Anstatt den Funken zu beobachten, wurde die Abnahme

¹⁾ Höber: *Pflügers Arch.* **150**, 15 (1913); *Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe*, 6. Aufl. Leipzig 1926. S. 489.

²⁾ J. J. Thomson: *Proc. Roy. Soc.* **45**, (1889).

³⁾ I. A. Erskine: *Wiedemanns Ann.* **62**, 454 (1897).

der von einer magnetisierten Prüfungsnadel hervorgebrachten Ablenkung der Nadel eines Magnetometers gemessen. Diese Methode ist genauer als die von *Thomson* benutzte. Wenn man zwei Dicken eines Vergleichselektrolyten ermittelt, von denen die eine etwas größere, die andere etwas kleinere Schirmwirkung hervorbringt, als der Versuchselektrolyt, so erhält man durch Interpolation sehr genaue Bestimmungen.

Der von *Erskine* verwendete Erreger bestand aus zwei mit Kugeln versehenen Halbkreisen aus Messingdraht (0.5 cm Durchmesser), die zusammen einen Kreis von 27 cm Durchmesser bildeten (Fig. 1012 a).

Der Empfänger war von derselben Größe, in die Lücke zwischen den kleineren Kugeln schaltete man eine kleine Spule von 0.5 cm Durchmesser ein und brachte die Prüfungsnadel in diese Spule. Die Windungszahl der Spule wurde geändert, bis der Empfänger in Resonanz mit dem Erreger stand.

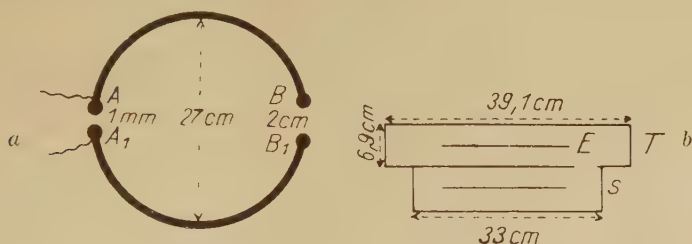


Fig. 1012 a und b. Dämpfungsmethode (*Erskine*).

Der Erreger wurde in eine mit Petroleum gefüllte Kristallisationsschale getaucht (Fig. 1012 b). Auf diese Schale stellte man eine andere Schale (*T*), deren Boden durch eine ebene Glasplatte gebildet war. Diese Schale enthielt die Elektrolyte und darüber den Empfänger (*E*).

Nach dieser Methode wurden die spezifischen Widerstände verschiedener Kochsalzlösungen bestimmt; es zeigte sich gute Übereinstimmung mit den *Kohlrausch*schen Werten.

32. Methode von Graetz zur Bestimmung minimaler Leitfähigkeiten.

Bringt man in ein konstantes elektrostatisches Feld (z. B. in den Raum zwischen zwei Kondensatorplatten) in Luft oder isolierende Flüssigkeit leichte Körperchen aus isolierender Substanz, so rotieren dieselben, wenn die Kondensatorplatten auf konstanter hoher Potentialdifferenz gehalten werden. Man kann die Körperchen an dünnen Seidenfäden (Kokonfäden) aufhängen oder besser noch auf einer Spitze möglichst reibungslos rotieren lassen. Diese

Erscheinung wurde zuerst von *Quincke*¹⁾ beobachtet. Nach den Erklärungen von *Heydweiller*²⁾, *Boltzmann*³⁾ und *Schweidler*⁴⁾ beruhen diese fortdauernden Rotationen auf der Abstoßung der auf die Oberfläche der Körper durch Leitung eingeführten und der auf den benachbarten Elektroden vorhandenen Elektrizität.

Diese Rotationen sind ein sehr empfindliches Reagens auf sehr kleine Leitfähigkeiten und deren Veränderungen. Sie wurden von *Graetz*⁵⁾ zur Bestimmung der Leitfähigkeit sehr schlecht leitender Flüssigkeiten (Benzol, Äther) verwendet. Bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen nimmt die Leitfähigkeit des Benzols zu. *Graetz* fand für unbestrahltes Benzol eine Leitfähigkeit gleich $0.589 \cdot 10^{-18}$, für bestrahltes Benzol $0.730 \cdot 10^{-18}$. Solch geringe Änderungen minimaler Leitfähigkeiten sind nach anderen Methoden kaum zu erfassen.

Die von *Graetz* benutzten Spannungen betrugen 2000 bis 3500 Volt, der Abstand der Kondensatorplatten etwa 2 cm. Als Rotationskörper dienten Ebonit- und Schwefelkügelchen von zirka 1 cm Durchmesser, die in der Richtung eines Durchmessers eng durchbohrt waren. Die Bohrungen wurden mit einem Achat-hütchen verschlossen, so daß die Kugel auf einer Nähnadelspitze rotieren konnte.

33. Leitfähigkeitsbestimmungen ohne Elektroden.

Die in Absatz 30 bis 32 dargestellten Methoden können in speziellen Fällen gute Dienste leisten, sie haben alle den Vorzug, keiner Elektroden zu bedürfen. Noch einige andere Methoden dieser Art sind ausprobiert worden.

Franklin und *Freudenberger*⁶⁾ verwendeten bei ihren Messungen einen Transformator, der primär von Wechselstrom durchflossen wurde, als sekundäre Wicklung diente ein ringförmiges Glasgefäß mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. In solch einem geschlossenen elektrolytischen Stromkreis können ebenso wie in metallischen Leitern Ströme durch Induktion hervorgerufen werden. Unter sonst gleichen Bedingungen ist die Intensität dieser Ströme dem Leitvermögen des Elektrolyten proportional. Die Messungen wurden in einer Art Brückenschaltung mit Telephon oder anderem Nullinstrument ausgeführt. Die Leitfähigkeitswerte und Temperaturkoeffizienten der untersuchten Lösungen (KCl, NaCl, KNO₃,

¹⁾ *Quincke*: *Wiedemanns Ann.* **59**. 417 (1896).

²⁾ *Heydweiller*: *Verhandl. d. Physik. Gesellsch. Berlin.* **16**. 32 (1896).

³⁾ *Boltzmann*: *Wiedemanns Ann.* **60**. 399 (1897).

⁴⁾ *Schweidler*: *Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. Wien.* **106**. II a, 1 (1897).

⁵⁾ *Graetz*: *Ann. d. Phys.* (4.) **1**. 530 (1900).

⁶⁾ *Franklin* und *Freudenberger*: *Phys. Rev.* **25**. 294 (1907).

Na NO_3 , KOH und $\text{H}_2 \text{SO}_4$) zeigten ziemlich gute Übereinstimmung mit den *Kohlrauschschen* Werten.

Gouthrie und *Boys*¹⁾ bewegten Flüssigkeitsmassen gegen starke Elektromagnete, auf diese Weise untersuchten sie die Leitfähigkeit von Schwefelsäure und Kupfersulfat und fanden gleichfalls recht gute Übereinstimmung mit den *Kohlrauschschen* Werten.

34. Literaturübersicht.

Die ersten grundlegenden Leitfähigkeitsmessungen an wässrigen Lösungen wurden von *Kohlrausch* und seinen Mitarbeitern ausgeführt. Es folgten wichtige Arbeiten von *Ostwald*, *Walden*, *Bredig*, *Heydweiller*, *Jones*, *Noyes*, *Lorenz* u. v. a. Eine vollständige Sammlung des außerordentlich reichhaltigen Zahlenmaterials und der Literatur findet man bei *P. Walden* „Das Leitvermögen der Lösungen“, Leipzig 1924; eine Auswahl in dem Tabellenwerk von *Landolt-Boernstein-Roth-Scheel*.

Leitfähigkeitsbestimmungen an nichtwässrigen Lösungen sind erst in den letzten Jahrzehnten ausgeführt worden, zur Zeit sind Lösungen in einigen 100 Lösungsmitteln untersucht. Wichtige Arbeiten wurden ausgeführt von *Carrara*, *Dutois*, *Franklin*, *Jones*, *Walden*, *Sachanow*, *Kraus*, *Goldschmidt* u. v. a. Auch hierüber findet man vollständige Literatur und Zahlenangabe in dem oben erwähnten *Waldenschen* Buche.

Auch die Leitfähigkeit kolloider Lösungen ist vielfach untersucht worden. Die Mizellen kolloider Lösungen können als Elektrolyte angesehen werden; die geladenen Kolloidteilchen stellen die eine Ionenart dar, die Ionen, die die äußere Belegung der Doppelschicht bilden, die andere Ionenart.

Die Leitfähigkeit lyophober Sole ist schwer eindeutig zu bestimmen; man hat eine verhältnismäßig kleine Zahl einzelner stark geladener Kerne, die von entgegengesetzt geladenen Ionenhüllen umgeben sind; es ist nicht leicht, die Wirkung, die von den Teilchen selbst herrührt, von der Wirkung der im Sol enthaltenen Elektrolyte zu sondern. Die geringe Leitfähigkeit, die man bei den meisten Metallsolen beobachtet, wird wahrscheinlich durch Elektrolytreste hervorgebracht; bei Solen von Hydroxyden und Salzen ($\text{Fe}_2 \text{O}_3$, Th O_2 , Berlinerblau) hat man sehr viel größere Leitfähigkeiten gemessen, diese sind vielleicht auf einen kleinen Bruchteil äußerst kleiner Teilchen zurückzuführen.

Bei den hydrophilen Solen kann man meist hohe Leitfähigkeiten messen. Entweder sind neben den Mizellen eines kolloiden Nichtelektrolyten Fremdelektrolyte in großer Konzentration vorhanden, die wohl meist in irgendeine Wechselwirkung mit den

¹⁾ *Gouthrie* und *Boys*: *Phil. Mag.* (5.) **10**. 328 (1880).

Kolloidteilchen treten, oder man hat Lösungen kolloider Elektrolyte, die durch Zahl und Ladungsgröße ihrer Ionen den gewöhnlichen Elektrolytlösungen vergleichbar sind. Ausgesprochene Kolloidelektrolyte sind die Seifen, deren Leitfähigkeit von *Mc Bain* und seinen Mitarbeitern eingehend untersucht worden ist. Wahrscheinlich sind die dort gefundenen Verhältnisse vorbildlich für die meisten elektrolytisch dissoziierten hydrophilen Sole.

Die elektrokinetischen Erscheinungen der Elektrosiose (*EO*) und Kataphorese sind von Einfluß auf die Leitfähigkeit kolloider Lösungen¹⁾. Bei der *EO* wird die der Wand der Capillare anlagernde elektrisch geladene Schicht vom Strom bewegt, man hat dort eine Oberflächenleitung, die zu der galvanischen Leitung im Innern der Flüssigkeit hinzutritt. Ist die galvanische Leitung groß, wie in etwas konzentrierten wässrigen Lösungen, so ist diese elektroosmotische Oberflächenleitung daneben zu vernachlässigen, bei schwachleitenden Flüssigkeiten (Nitrobenzol, Anilin u. a.) muß die Oberflächenleitung stets berücksichtigt werden²⁾. Ausführliche Angaben über Leitfähigkeitsbestimmungen an kolloiden Lösungen und Literaturnachweis findet man bei *H. Freundlich*: Capillarchemie.

Leitfähigkeitsbestimmungen an Blut, Serum, Blutkörperchen sowie an pflanzlichen und tierischen Geweben sind vielfach ausgeführt worden (vgl. Absatz 30). Die Literaturangaben findet man in dem schon erwähnten *Höberschen* Buche. „Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe.“

Geschmolzene Salze und Ätzalkalien sind gute Leiter der Elektrizität, dies war schon zur Zeit der ersten elektrochemischen Untersuchungen bekannt (*Davy*, 1801). Neuere zuverlässige Leitfähigkeitsbestimmungen an Schmelzen wurden von *Lorenz*³⁾ ausgeführt, ferner von *Arndt*, *Goodwin* und *Mailley*, *Aten*, *Jaeger* und *Kapma*⁴⁾ sowie von *Biltz* und seinen Mitarbeitern.

¹⁾ *V. Smoluchowski*: Anz. d. Akad. d. Wiss. Krakau. 1903. S. 185; Physik. Zeitschr. 6. 529 (1903).

²⁾ *J. Stock*: Anz. d. Akad. d. Wiss. Krakau. 1912. S. 635.

³⁾ Ältere Literatur bei *R. Lorenz* und *F. Kaufler*: Elektrochemie geschmolzener Salze. Leipzig 1909. Einige neuere Literaturangaben in dieser Arbeit. Absatz 23.

⁴⁾ Vgl. diese Arbeit, Absatz 23.

Die Potentiometrie.

Von E. Mislowitzer, Berlin.

(Mit 8 Abbildungen.)

Mit der Verbreitung der Lehre von den Wasserstoffionen ist auch die Notwendigkeit, Messungen von Wasserstoffionenkonzentrationen auszuführen, ständig gewachsen. Während sich früher vorwiegend oder ausschließlich spezialistisch geschulte oder allgemein physikalisch vorgebildete Untersucher mit der Anstellung von Messungen beschäftigten, ist heute die Zahl derjenigen Forscher, die solche Messungen ausführen wollen und müssen, außerordentlich groß. Heute müssen die Biologen, die Chemiker und besonders die Mediziner, die in ihrer sonstigen Tätigkeit kaum etwas mit der Messung elektrischer Größen zu tun haben, beinahe täglich elektrische Bestimmungen der Wasserstoffzahlen ausführen.

Während es früher so war, daß der einzelne Forscher sich die notwendigen Utensilien, die er zur Messung brauchte, zusammensuchte und die Apparatur bis in die kleinsten Einzelheiten selbst zusammenstellte, muß diese etwas primitive Methode heute als nicht mehr zweckentsprechend gelten. Zu dem Mangel an Schulung der großen Zahl derjenigen, die Messungen anstellen wollen, kommt noch hinzu, daß sie unter dem häufig vorhandenen Zwange, diese Messungen so nebenher und in größerer Zahl anzustellen, gar nicht in der Lage wären, soviel Sorgfalt und Zeit auf den Aufbau und die Überprüfung der einzelnen Apparateile zu verwenden, wie es vor 15 bis 20 Jahren der Fall war, als eine einzelne Wasserstoffzahlmessung gewissermaßen noch ein Ereignis darstellte.

Diesen veränderten Bedürfnissen versuchte man durch Verbesserungen nach zwei Richtungen hin zu entsprechen. Die eine ist in der Ausarbeitung der colorimetrischen Methoden zu sehen, die andere in der Vereinfachung der elektrometrischen.

Die colorimetrischen Methoden haben in dem letzten Jahrzehnt sehr wesentlich an Genauigkeit und Feinheit zugenommen.

Es ist unverkennbar, daß auf diesem Gebiet von den verschiedensten Untersuchern, von denen vor allem *L. Michaelis* und *Clark* genannt zu werden verdienen, sehr viel geleistet worden ist.

Es wird aber die Colorimetrie niemals in der Lage sein, die primäre elektrometrische Methode, von der sie abhängt, weitgehend zu verdrängen oder gar zu ersetzen. Die Messungen von gefärbten oder getrübbten Flüssigkeiten — und das ist die Mehrzahl aller Flüssigkeiten, die zur Untersuchung kommen — bietet auf colorimetrischem Wege gewöhnlich große Schwierigkeiten, deren Überwindung schließlich nur auf Kosten der Genauigkeit gelingt. So wertvoll die colorimetrischen Methoden für mancherlei Untersuchungen auch sind, so notwendig ist es, jederzeit mit der elektrometrischen Methode zur Hand zu sein und diese Methode zu beherrschen.

Was die Vereinfachung der elektrometrischen Methoden anbelangt, so erstreckt sie sich auf die Elektrodensysteme und ferner auf die elektrischen Meßapparaturen. Bei den Elektrodensystemen war die Entdeckung der Chinhydronelektrode, die wir *Haber* und dann *Billmann* zu danken haben, besonders glücklich. Mit ihrer Hilfe war es möglich, kompendiöse Einrichtungen zu schaffen, die einen hohen Grad von Einfachheit aufweisen. Als weitere Vereinfachung der Elektrodensysteme wäre noch die in den letzten Jahren empfohlene Antimonelektrode zu nennen, über deren Genauigkeit allerdings noch nicht endgültig zu urteilen ist.

Die Vereinfachung der elektrischen Meßapparaturen erfolgte schrittweise, und zwar ungefähr auf folgendem Wege:

Zunächst wurde der in den ältesten Apparaturen freiliegende Meßdraht verlassen (1 m langer Meßdraht, gewöhnlich auf Holz montiert) und an seine Stelle traten die viel sicherer arbeitenden Rheostatenkästen (*W. Ostwald* und *L. Michaelis*). Dann verzichtete man darauf, mit dem bis dahin fast allein gebräuchlichen Capillarelektrometer zu arbeiten, obwohl es den besonderen Vorzug der Billigkeit und gewöhnlich auch einer hohen Empfindlichkeit besitzt. Jeder Kenner der elektrischen Wasserstoffzahlmessungen weiß, daß die Capillarelektrometer sehr häufig Störungen aufweisen, die die Regelmäßigkeit der Meßausführungen in Frage stellen, Schwierigkeiten, die bei der Benutzung eines Galvanometers nicht auftreten. Als Ersatz für das Capillarelektrometer kam nicht eines der einfachen, achsengelagerten Galvanometer, sondern nur ein hochempfindliches (also Faden-) Instrument in Frage.

Eine weitere Verbesserung betraf wieder die Widerstandsanordnungen. Wie in der Elektrotechnik überhaupt, so wurden nun auch hier in diesem Spezialzweig bald die Rheostatenkästen durch Kurbelrheostaten ersetzt. Es gab außerhalb der H-Ionenmeßtechnik schon längere Zeit Kurbelrheostaten, die zum Zwecke der Potentialmessungen gebraucht wurden. Einen Dreikurbelapparat (jede Kurbel steht mit einem Widerstandssystem in

Verbindung) hatte *Feussner* zuerst angegeben, während für sehr feine Messungen der Apparat von *O. Wolff* diente, bei dem fünf Kurbeln die Regulierung von je 0.1, 1, 10, 100 und 1000 Widerstandseinheiten gestatten. Für die Zwecke der H-Ionen-Messung ist mindestens ein Vierkurbelapparat nötig, damit eine Genauigkeit von einigen Dezimillivolt erreicht wird. Die Kostspieligkeit dieser großen Apparaturen mit vier oder fünf Kurbeln hat nun Veranlassung dazu gegeben, für die Ausführung der H-Ionen-Messungen einfachere Apparate zu bauen, die aber trotzdem allen Genauigkeitsansprüchen genügen.

Die meisten dieser Apparaturen, die zuerst von den Amerikanern konstruiert wurden, stellen eine Kombination von Meßdrähten und Kurbelrheostaten mit Meßinstrumenten dar. Diese Apparate sind unter dem Namen Potentiometer im Handel. Es besteht kein Zweifel, daß die Potentiometer die leistungsfähigsten Apparaturen sind, die es heute überhaupt zur Messung von Ionenkonzentrationen gibt. Die beabsichtigte Vereinfachung ohne Einbuße an Genauigkeit ist bei einer Anzahl von Konstruktionen durchaus erreicht.

Wie der Name Potentiometer sagt, werden mit diesen Apparaten Potentialmessungen vorgenommen, und auf solche Potentialmessungen läuft ja letzten Endes jede elektrometrische Wasserstoffzahlmessung hinaus.

An der Berührungsstelle eines Wasserstoffmetalles (Platin mit gasförmigem Wasserstoff beladen) mit einer wässrigen Flüssigkeit entsteht ein sogenanntes Einzelpotential, dessen Größe von der Konzentration der vom Metall lieferbaren Ionen in der wässrigen Flüssigkeit (Wasserstoffionen) abhängt.

Diese Beziehung wurde von *Nernst* in einer Formel ausgedrückt, mit deren Hilfe es möglich ist, aus Potentialwerten Ionenkonzentrationen festzustellen. Da sich Einzelpotentiale nicht messen lassen, sondern nur die Differenzen zweier Einzelpotentiale, so braucht man zur elektrischen H-Ionen-Messung zwei Metallelektroden und zwei Elektrodenflüssigkeiten. Von diesen hat die eine eine bekannte Ionenkonzentration (Bezugselektrode), während die andere die unbekannte Ionenkonzentration besitzt (Untersuchungslösung). Kennen wir die Potentialdifferenz eines Elementes, das aus zwei derartigen Halbelementen zusammengesetzt ist, so ist durch Rechnung die Wasserstoffionenkonzentration der Untersuchungslösung zu finden. Zur elektrischen H-Ionen-Messung müssen also stets elektrische Potentialmessungen angestellt werden. Derartige Messungen können aber in diesem Falle nicht mit einem der gewöhnlichen Voltmeter durchgeführt werden, wie sie sonst für Spannungsmessungen üblich sind, da ein solches H-Ionen-Element

für dieses Meßinstrument zu wenig Strom liefert. Die ohne Stromverbrauch arbeitenden elektrostatischen Instrumente (z. B. Binnanten) sind wegen ihrer schwierigen Bedienungsart und auch aus anderen Gründen zur elektrometrischen H-Ionen-Bestimmung ungeeignet. Als beste Methode zur Messung der Potentialdifferenz einer solchen Kette ist immer noch das *Poggendorfsche Kompensationsverfahren* zu bezeichnen. Und dieses wollen wir uns kurz in die Erinnerung zurückrufen.

Die *Poggendorfsche* Kompensationsschaltung ist in Fig. 1013 dargestellt. Ein Widerstandsdraht AB liegt zwischen den Klemmen eines Akkumulators E_A . Der auf diese Weise hergestellte Strom-

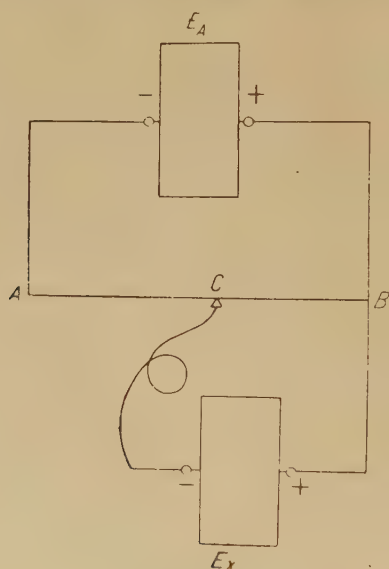


Fig. 1013.

kreis ist der „große“ Stromkreis. Von den Klemmen eines zweiten Elementes E_x , dessen Spannung kleiner als die des Akkumulators ist, führen Drähte zu zwei Stellen des großen Stromkreises. Der eine Draht führt zum Punkte B , der andere zu einer beliebigen Stelle des Widerstandsdrahtes AB , z. B. zu C . Durch eine geeignete Anordnung kann die Kontaktstelle C auf dem Draht hin und her geschoben werden und zwischen A und B jeden Punkt einnehmen. Der Stromkreis BCE_x ist der „kleine“ Stromkreis. Auf dem Punkte B sollen die Zuleitungen von beiden positiven Klemmen zusammen treffen. Es muß daher bei dieser Schaltungsanordnung auf die Richtung des Stromes geachtet werden. Beide Stromkreise haben ein Stück des Drahtes AB gemeinsam, nämlich das Stück BC . Über dem Stück BC fällt die ganze Spannung von E_x ab, aber

nur ein Teil der Spannung von E_A . Wenn der Spannungsanteil von E_A , der über dem Stück BC abfällt, gerade gleich der Gesamtspannung von E_x ist, die ja auch über BC abfällt, wenn also die über dem Stück BC abfallende Spannungsmenge für beide Stromkreise denselben Wert hat, dann besteht der eigentümliche Fall, daß der kleine Stromkreis stromlos ist. Besteht diese Übereinstimmung nicht, so muß in dem kleinen Stromkreis ein Strom fließen. Die Richtung des Stromes im kleinen Stromkreis wird von dem Element bestimmt, das über BC den größeren Spannungsabfall erleidet. Wenn E_A bekannt ist, so ist auch der Spannungsabfall BA bekannt, da dieser ja wegen der Benutzung von praktisch widerstandslosen Drähten gleich der Klemmenspannung von E_A ist. Ist nun dieser Widerstandsdraht AB (z. B. der oben erwähnte Widerstandsdraht von 1000 mm Länge, der auf einer in Millimeter geteilten Holzplatte montiert ist) vollkommen gleichmäßig, so fällt über jeder Längeneinheit auch stets der gleiche Spannungsanteil von E_A ab. Ist der Draht AB also 1 m lang und die Spannung $E_A = 2$ Volt, so fällt über jedem Zentimeter der hundertste Teil, über jedem Millimeter der tausendste Teil von 2 Volt ab. Wir können jetzt schon erkennen, daß es sehr einfach ist, mit dieser Schaltung die unbekannte Spannung von E_x zu messen. Diese Spannung ist, wie wir oben sahen, unter einer bestimmten Bedingung gleich dem Spannungsanteil der Gesamtspannung des großen Stromkreises, der von B bis C abfällt. Diese bestimmte Bedingung ist, daß im kleinen Stromkreis gerade Stromlosigkeit herrscht. Ist dieser Fall eingetreten, so ist es nur nötig, die Strecke von B nach C auszumessen und sie mit derjenigen Voltzahl zu multiplizieren, die jeder Längeneinheit entspricht. Liegt C z. B. bei Stromlosigkeit im kleinen Stromkreis 400 mm von B entfernt, und hat E_A gerade 2 Volt Klemmenspannung, so entspricht 1 mm von AB 0.002 Volt und 400 mm 0.8 Volt.

Die unbekannte Spannung E_x würde dann also 0.8 Volt betragen.

Wie läßt es sich nun erreichen und auch nachweisen, daß der kleine Stromkreis stromlos ist? Der Spannungsabfall über AB ist unveränderlich. Seine Größe hängt nur von der Klemmenspannung des Elementes E_A ab. Der Spannungsabfall BC ist aber dadurch regulierbar, daß der Punkt C dem Punkte B genähert oder von ihm entfernt werden kann. Wenn der Punkt C verschoben wird, so ändert sich an den Stromverhältnissen des großen Stromkreises nur insoweit etwas, als der kleine Stromkreis als ein zu BC parallel geschalteter Widerstand wirkt. Da der Widerstand im kleinen Stromkreis aber sehr hoch ist im Verhältnis zu BC , ist diese Veränderung nur unbedeutend. Ausschlaggebend ist

aber die Lage von C für die Stromverhältnisse des kleinen Stromkreises. Um Stromlosigkeit, also Kompensation zu erreichen, muß C von B in Richtung A verschoben werden, bis ein beliebiges stromanzeigendes Instrument (z. B. Capillarelektrometer oder Galvanometer) im kleinen Stromkreis keinen Ausschlag mehr gibt, und trotz der Verbindung mit beiden Elementen in seiner Nullage bleibt.

Zu einer vollständigen Kompensationsanordnung gehört also noch ein beliebiges Nullinstrument¹⁾, das in dem kleinen Stromkreis liegt (Fig. 1014). Die Ausmessung der Drahtlänge von B nach C

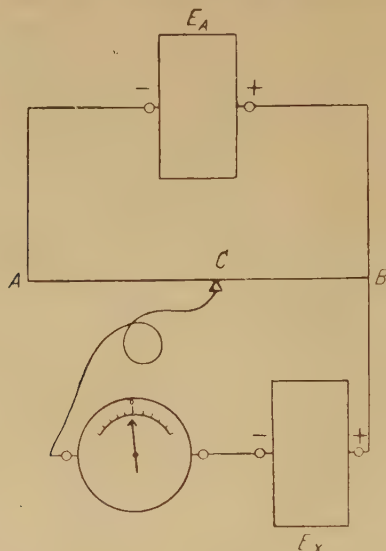


Fig. 1014.

wird dadurch sehr erleichtert, wie wir schon oben gesehen haben, daß man den Draht auf einer Holzunterlage aufspannt, die eine Millimetereinteilung trägt. BC ist ein bestimmter Teil von BA . E_X ist nach erfolgter Kompensation derselbe Teil von E_A . Ist BC ein Drittel von BA , so ist auch E_X ein Drittel von E_A . Das läßt sich folgendermaßen formulieren:

$$\frac{E_X}{E_A} = \frac{BC}{BA}$$

und

$$E_X = \frac{E_A \times BC}{BA}.$$

¹⁾ Nullinstrument wird es genannt, weil es nicht Stromstärken anzuzeigen hat, sondern nur zu der Entscheidung verwandt wird, ob in einem Leiter überhaupt Strom ist oder nicht.

Die Spannungen verhalten sich wie die zugehörigen Widerstände des Meßdrahtes, der auch „Meßbrücke“ genannt wird.

$$E_x = \frac{E_A}{BA} \times BC;$$

$$\frac{E_A}{BA} = \frac{\text{Volt}}{\text{Strecke}},$$

also Volt pro Streckeneinheit.

E_x ist also Kompensationsstrecke mal Volt pro Streckeneinheit, wie wir bereits oben in dem Beispiel gesehen haben.

Der Streckenanteil BC ist praktisch fehlerfrei zu messen, wenn das die Stromlosigkeit anzeigende Instrument gut arbeitet. Die Genauigkeit der Messung von E_x hängt also davon ab, inwieweit der Wert für E_A genau bekannt ist. Da die als Elemente (Hilfsspannung) benutzten Akkumulatoren niemals gerade 2,000 Volt Klemmenspannung haben, so muß der wirkliche Wert von E_A des Akkumulators vor oder nach der Messung von E_x gesondert festgestellt werden. Zu diesem Zwecke geht man von einer Normalspannung aus, von der Spannung des Normalelementes. In der obigen Kompensationsanordnung wird also zunächst E_x durch das Cadmiumnormalelement (1.0186 Volt bei 20° C) ersetzt. Dann wird der verschiebbare Meßdrahtkontakt solange verändert, bis im kleinen Stromkreis Stromlosigkeit herrscht. Der Punkt sei C_1 . In diesem Falle verhalten sich wieder die Spannungen wie die Widerstände, also.

$$\frac{1.0186}{E_A} = \frac{BC_1}{BA}$$

und

$$E_A = \frac{BA}{BC_1} \times 1.0186.$$

Ersetzt man nun in der obigen Gleichung

$$E_x = \frac{E_A}{BA} \times BC$$

E_A durch den neuen Wert, so ergibt sich für E_x

$$\begin{aligned} E_x &= \frac{\frac{BA}{BC_1} \times 1.0186 \times BC}{BA} \\ &= \frac{BC}{BC_1} \times 1.0186 \text{ Volt.} \end{aligned}$$

Eine Vereinfachung der Kompensationsschaltung wird durch Einführung eines sogenannten Vorschaltwiderstandes erreicht. Bei dieser Anordnung ist die genaue Kenntnis der Akkumulatorspannung überflüssig. Während bisher die gesamte Spannung E_A über BA abfiel, ist dies nach Einfügung des Vorschaltwiderstandes R nicht mehr der Fall. Der Spannungsabfall verteilt sich jetzt auf den Gesamtwiderstand $R + BA$. Je größer R wird, um so weniger Spannungsabfall bleibt für BA übrig und umgekehrt. Bei Benutzung eines Vorschaltwiderstandes wird jetzt zur Erreichung der Nullstellung bei der Akkumulatoreichung ganz anders vorgegangen. Nach Einschaltung des Normalelementes bei E_X wird der Punkt C nicht mehr zwischen A und B bewegt, sondern fest

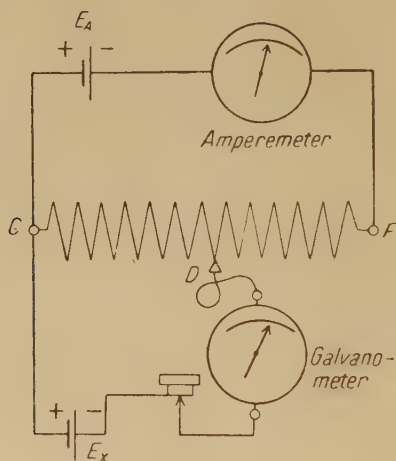


Fig. 1015.

auf eine Entfernung von 1018 mm eingestellt. Es wird zu dieser Methode ein Meßdraht genommen, der nicht 1000 mm, sondern 1100 mm lang ist. Der Widerstand BC ist also nicht mehr variabel, sondern ein ganz bestimmter. Dann wird durch Regulierung von R der Spannungsabfall AB so lange verändert, bis im kleinen Stromkreis Stromlosigkeit herrscht. Der Spannungsabfall AB ist nunmehr also variabel. Ist die richtige Stellung von R gefunden, so fallen über dem Stück BC vom großen und kleinen Stromkreis 1018 Millivolt ab, und da die Streckenlänge von BC gerade 1018 mm beträgt, so ist der Potentialabfall pro Millimeter gleich einem Millivolt. Wird dann das Normalelement durch eine unbekannte Spannung ersetzt, so läßt sich bei unverändertem Regulierwiderstand allein durch Verschieben von C Stromlosigkeit im Teilstrom erreichen. Eine Berücksichtigung der Akkumulatorspannung oder eine Ausrechnung ist nun völlig überflüssig. Die zwischen B und C

abgelesenen Millimeter geben die gesuchte Spannung direkt in Millivolt an. Ist also C um 516 mm bei erfolgter Kompensation von E entfernt, so ist der Wert der unbekannten Spannung 516 Millivolt. Da pro Millimeter Streckenlänge ein Millivolt Spannung abfällt, fallen über 1100 mm 1160 Millivolt Spannung ab. Zwischen den beiden Punkten AB herrscht demnach nach der Einregulierung des Vorschaltwiderstandes eine Potentialdifferenz von 1100 Millivolt.

Es ist gleichgültig, ob die Strecke AB aus einem Meßdraht gebildet wird oder aus den Spulenwiderständen von Rheostatenkästen oder aus einer Kombination von einem Meßdraht und den Spulen von Kurbelrheostaten.

Das Wesentliche ist nur, daß man ein Widerstandssystem vor sich hat, dessen Unterteilung bis zur Einheit möglich ist. Die Einheit ist in dem bisher besprochenen Fall das Millimeter, bei den Rheostatenkästen das Ohm, und bei den Kombinationen von Meßdraht und Kurbelwiderständen eine beliebige, aber feste Widerstandseinheit.

Man spricht daher zweckmäßig von Widerstandsschritten, und es soll so eingerichtet sein, daß der Widerstand des Teilstromes um ein Zehntausendstel bis ein Tausendstel des Widerstandes von AB vergrößert oder verkleinert werden kann, ohne Rücksicht darauf, wie groß der Widerstand von AB , also auch der von $\frac{1}{1000} AB$ ist.

Die *Poggendorfsche* Methode liegt auch den neuen Apparaturen zugrunde; und daher ist es auch sehr einfach, die Potentiometer zu verstehen.

Das Gemeinsame an allen Potentiometern ist die Geschlossenheit der äußeren Form, das Verdecktsein aller Drahtleitungen und die leichte Bedienbarkeit durch Drehung von wenigen Knöpfen oder Umschaltern. Diesen Übereinstimmungen stehen die Unterschiede gegenüber, die bei den einzelnen Konstruktionen hinsichtlich der Leitungsanordnung bestehen.

Wir wollen zunächst einige von diesen Anordnungen kennen lernen (Fig. 1015). Wir beginnen mit der ältesten Form. Auf der Abbildung ist die Schaltungsskizze dieser auch heute noch gebräuchlichen Anordnung zu sehen.

Wir sehen den Widerstand CF und, von der Batterie E_A ausgehend, zwei Drahtleitungen, die zu den Punkten C und F , also zu den Enden des Widerstandssystems führen. In einer dieser Drahtleitungen liegt ein Amperemeter. Das Widerstandssystem kann aus einem verdeckt liegenden Meßdraht oder Kurbelrheostaten oder beiden bestehen. Von dem positiven Pol der zu untersuchenden Spannung E_x führt ein Draht zu dem Punkte C des Widerstandes, trifft also dort mit dem Draht zusammen, der vom positiven Pol

der Batterie E_A herkommt. Der negative Pol der zu untersuchenden Spannung ist mit dem Punkte D verbunden, der einen auf dem Widerstand beweglichen Kontakt vorstellt. Die Beweglichkeit des Punktes D ist durch die Schleife auf der Zeichnung angedeutet. In der Leitung von E_x nach D liegen ein Stromschlüssel und ein Galvanometer. Es sind bei dieser Anordnung deutlich die beiden Stromkreise zu erkennen, und zwar der sogenannte „große“ Stromkreis $E_A C F E_A$ und der „kleine“ Stromkreis $E_x C D E_x$. Über CD fällt die zu untersuchende Spannung E_x ab, über CF die Spannung der Batterie E_A . Es gibt nun unter allen Möglichkeiten der Stellung von D eine einzige, bei der in dem kleinen Stromkreis $C E_x D C$ kein Strom nachweisbar ist. Diese besondere Stellung nennt man, wie wir schon wissen, die *Kompensationsstellung*.

Beobachtet man unter Verschieben von D das Galvanometer, so wird man den Punkt herausfinden, bei dem das Galvanometer weder nach links noch nach rechts ausschlägt, also kein Strom in dem Leitungskreis $E_x C D E_x$ nachweisbar ist. Bei dieser Stellung von D läßt sich E_x aus dem Widerstandswert CD und der im großen Stromkreis herrschenden Stromstärke berechnen:

$$I = \frac{E}{W},$$

daher

$$E = I \times W,$$

also

$$E_x = I \times CD.$$

CD wird z. B. an den Kurbelrheostaten in Ohm abgelesen, I am Amperemeter in Ampere. Daraus ergibt sich E_x in Volt.

Eine zweite Anordnung, die für nicht allzu genaue Messungen stets genügt, wurde von *Hildebrand* angegeben (Fig. 1016).

In dem großen Stromkreis $E_A A C B E_A$ liegt, wie aus der Figur hervorgeht, kein Meßinstrument, in dem kleinen Stromkreis $E_x A C E_x$ liegt wie in der vorigen Anordnung ein Galvanometer. Parallel zu den Punkten A und C liegt dann noch ein zweites Meßinstrument, diesmal aber ein Voltmeter. Hat man die Kompensationsstellung durch Verschieben von C unter Beobachtung des Galvanometers erreicht, so ist, wie wir schon wissen, E_x , also die unbekannte Spannung, gleich dem Spannungsabfall über der Widerstandsstrecke AC . Es wird nun mit Hilfe des Voltmeters die zwischen den Punkten A und C abfallende Spannung des großen Stromkreises gemessen. Man findet also auf dem Voltmeter dann direkt die Größe der unbekannten Spannung E_x .

Bei einer dritten Methode (Fig. 1017) wird nicht der Widerstand im Teilstromkreis zur Aufsuchung der Kompensationsstellung ver-

ändert, sondern der Widerstand des großen Stromkreises W . Ist die Kompensationsstellung gefunden, zeigt also das Galvanometer G keinen Ausschlag mehr, so ist $E = R \times I$. R ist ein Festwiderstand von 1 oder 10 oder 100 Ohm, I ist die Stromstärke, die R passiert, und die im Amperemeter A abgelesen werden kann. Die unbekannte Spannung E ist dann also $1 \times I$ oder $10 \times I$ oder $100 \times I$, je nachdem, ob $R = 1, 10$ oder 100 Ohm ist.

Die Genauigkeit der Meßergebnisse hängt bei diesen drei Anordnungen von der Genauigkeit der Widerstandseichung, von der Zuverlässigkeit des Ampere- bzw. Voltmeters und von der Empfindlichkeit des nur als Nullinstrument dienenden Galvano-

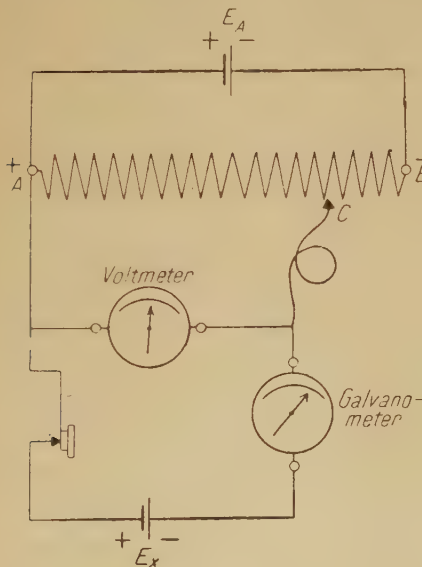


Fig. 1016.

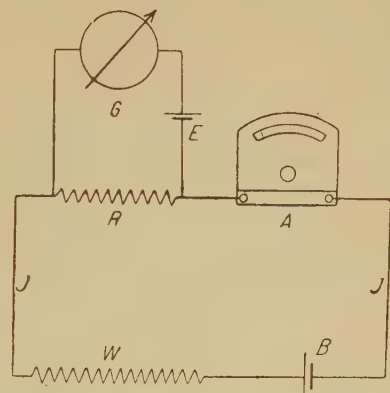


Fig. 1017.

mers ab. Die Widerstandseichung ist gewöhnlich auf 1% genau, auch die Ampere- und Voltmeter besitzen ursprünglich diese Genauigkeit. Es ist aber gar nicht selten, daß sich das magnetische System der Meßinstrumente mit der Zeit ein wenig ändert und daher die Ablesungen mit einem größeren Fehler als 1% behaftet sind.

Wird der Fehler aber 2, 3 oder 4% , so wird jedes einzelne Meßergebnis diesen Fehler tragen. Bei den Anordnungen 1 und 3 muß die Unterteilung der Amperemeter eine besonders große sein, da es sonst unmöglich ist, E_x auf 0.25 oder 0.5 Millivolt in dem üblichen Meßbereich von 1 bis 1000 Millivolt und darüber genau zu berechnen. Es ist aber möglich, die oben angedeuteten Fehler zu erkennen und zu eliminieren; dies geschieht mit Hilfe eines Normalelementes, das bei E_x angeschaltet wird.

Eine vierte Anordnung zeigt gegenüber den drei anderen insofern eine Vereinfachung, als bei ihr nur noch mit einem Meßinstrument gearbeitet wird. Da dieses Instrument bei der Benutzung als Voltmeter stets ein und dieselbe Spannung anzuzeigen hat (1100 Millivolt) und nur auf diesen Punkt geeicht wird, ist jede Schwierigkeit der Skalenunterteilung vermieden. Kommt es durch Veränderung der Magnetsysteme im Voltmeter zu einer kleinen Abweichung, so gilt bei dieser Anordnung für jede einzelne Messung genau derselbe proportionale Fehler. Die Proportionalität

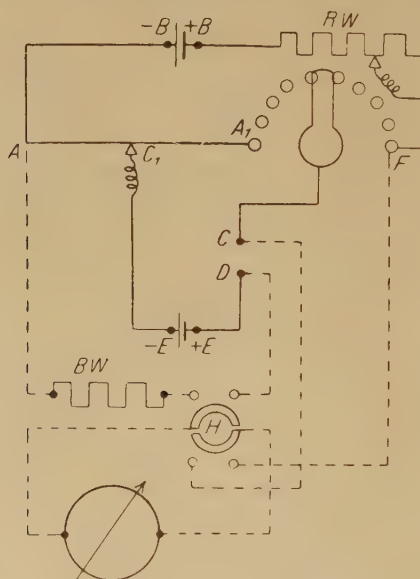


Fig. 1018.

der Abweichungen über die ganze Skalenlänge, die bei den drei anderen Anordnungen vorhanden sein muß, um eine richtige Korrektur anbringen zu können, spielt bei dieser Bauart also keine Rolle. Dieses Potentiometer wurde von Mislowitzer angegeben.

Die Leitungsanordnung geht aus Fig. 1018¹⁾ hervor. Die Spannung der Batterie B fällt über einem Meßdraht und einem Kurbelrheostaten ab, die hintereinander geschaltet sind. In demselben Stromkreis liegt noch der Regulierwiderstand RW. Mit Hilfe dieses Regulierwiderstandes ist es möglich, den Gesamtspannungsabfall über Meßdraht + Kurbelrheostat in bestimmten Grenzen zu verändern. Der zirkulär angeordnete Meßdraht ist von 0 bis 100 unterteilt. Jeder einzelne der zehn Widerstände des

¹⁾ Mislowitzer: Biochem. Zeitschr. **159**. (1925).

Kurbelrheostaten ist ebenso groß wie der Widerstand des ganzen Meßdrahtes. Dadurch ist der Gesamtwiderstand in elf große und unter Zuhilfenahme der 100 kleinen Teile des Meßdrahtes in 1100 kleine Teile unterteilt. Wird nun an die Enden dieses Gesamtwiderstandes eine Spannung von genau 1100 Millivolt angelegt, so fällt über jedem kleinen Teil gerade ein Millivolt ab. Zur Kontrolle darüber, daß über Meßdraht + Kurbelrheostat genau 1100 Millivolt abfallen, wird an die Enden des Gesamtwiderstandes ein Präzisionsvoltmeter angelegt. Dieses Voltmeter braucht nur, wie schon oben erwähnt, auf den einen Punkt (1100 Millivolt) geeicht zu sein. Ist der Regulierwiderstand RW ausgeschaltet, so ist der Spannungsabfall über Meßdraht + Kurbelrheostat viel zu hoch¹⁾. Wird nun langsam Widerstand eingeschaltet, so kommt ein Punkt, bei dem der Zeiger des Voltmeters gerade 1100 anzeigt. Dann ist der Spannungsabfall auf der gewünschten Zahl. Es ist also einerlei, wie groß die genaue Klemmenspannung des Akkumulators B ist. Alles, was von der Spannung des Akkumulators über 1100 Millivolt hinausgeht, wird vom Regulierwiderstand RW unterdrückt.

Der Kurbelrheostat und der Kontakt C_1 auf dem Meßdraht werden bei der Messung so lange verstellt, bis ein hoch empfindliches Galvanometer im Teilstromkreis Stromlosigkeit anzeigt. Ist der Punkt erreicht, so fällt zwischen der Kurbel und dem Punkt C_1 eine Spannung ab, deren Größe, wie wir schon früher sahen, für den großen Stromkreis und den Teilstromkreis dieselbe ist. Da in dem großen Stromkreis über jedem einzelnen Widerstandsschritt gerade ein Millivolt abfällt, so läßt sich aus der Zahl der zwischen C_1 und der Kurbel liegenden Widerstandsschritte die zwischen C_1 und der Kurbel liegende Spannung direkt in Millivolt ablesen. Diese Spannung ist nach erfolgter Kompensation gleich der unbekannten Spannung E_x . Durch eine besondere Anordnung ist es möglich gemacht, die Regulierung der vom Akkumulator stammenden Hilfsspannung auf genau 1100 Millivolt und das Auffinden der Kompensationsstelle mit einem einzigen Meßinstrument durchzuführen. Zum Einregulieren der Teilspannung des Akkumulators auf 1100 Millivolt wird das Meßinstrument an die Enden des Meßdrahtes und des Kurbelrheostaten angelegt.

Bei dieser Schaltung liegt ein Ballastwiderstand von fast 100.000 Ohm vor dem Meßinstrument, das durch den hohen Widerstand als Voltmeter wirkt. Durch Betätigen eines Umschalters²⁾ wird das Instrument von den Enden der Brückenwiderstände abgeschaltet und zugleich ohne den Ballastwiderstand in den Teil-

¹⁾ Er ist dann gleich der Klemmenspannung des Akkumulators, also ungefähr 1.95 Volt.

²⁾ In der Fig. 1018 mit H bezeichnet.

stromkreis gelegt. Hier dient es dann mit einer Empfindlichkeit von zirka 10^{-7} Ampere für jeden Teilstrich als gewöhnliches Nullinstrument.

Die Genauigkeit der Messungsergebnisse hängt mit der Genauigkeit zusammen, mit der gerade 1100 Millivolt an die Enden der Brücke gelegt werden. Diese Genauigkeit beträgt bei einem sorgsam geeichten Instrument ungefähr 1‰ . Die Veränderung der magnetischen Kraft bei jungen Instrumenten kann aber auch hier zu Abweichungen führen. Es muß daher eine Möglichkeit vorhanden sein, diese Abweichungen zu erkennen und auszuschalten. Eine solche Möglichkeit ist in der Benutzung des Normalelementes gegeben. Wird an Stelle der unbekannten Spannung ein Normalelement eingeschaltet, so läßt sich die über der Widerstandsbrücke abfallende Teilspannung des Akkumulators mit allergrößter Genauigkeit einregulieren.

Wenn das Normalelement 1018.5 Millivolt hat, so werden zunächst 1018.5 Brückenschritte zwischen C_1 und der Kurbel eingeschaltet. Dann wird durch Betätigen des Regulierwiderstandes RW die Kompensationsstellung gesucht, also die Stellung, bei der das Meßinstrument im Teilstrom nicht mehr ausschlägt. Ist sie gefunden, so gilt wieder die folgende Beziehung:

$$\begin{aligned} & \frac{\text{Brückenschritte bei der Kompensationsstellung}}{\text{Gesamtbrückenschritte}} = \\ & = \frac{\text{Spannung im Teilstrom (Normalelement)}}{\text{Spannungsabfall an den Enden des Brückenwiderstandes } (x)}, \\ \text{also} \quad & \frac{1018.5}{1100} = \frac{1018.5}{x}. \end{aligned}$$

Der Spannungsabfall an den Enden des Brückenwiderstandes x ist also mit Hilfe des Normalelementes ebenfalls auf die gewünschte Größe von 1100 Millivolt gebracht.

Bei dieser Regulierungsart ist das Meßinstrument nur als Nullinstrument gebraucht worden und nicht auch als Voltmeter. Wenn man jetzt nachträglich, also nach dieser Einregulierung mit Hilfe eines Normalelementes durch Drehen des Umschalters das Meßinstrument als Voltmeter an die Enden des Brückenwiderstandes anlegt, so muß der Zeiger sich genau auf den 1100-Punkt einstellen. Etwaige Änderungen der Genauigkeit des Voltmeters, die mit der Zeit durch Alterung des Magnetsystems auftreten können, lassen sich also dadurch erkennen, daß sich der Zeiger nach der Einstellung mit dem Normalelement und der nachträglichen Umschaltung nicht genau auf den Punkt 1100 begibt.

Man kann auch umgekehrt verfahren und den Zeiger zuerst durch Regulierung von RW und Benutzung des Meßinstrumentes als Voltmeter genauestens auf 1100 bringen und dann das Normalelement als unbekannte Spannung betrachten und in der üblichen Weise durch Verstellen der Kurbel und des Schleifdrahtes die Spannung des Normalelementes messen. Erhält man als gemessenen Wert die wirkliche Spannung des Normalelementes, ± 1 Millivolt, so ist das Meßinstrument auch als Voltmeter tadellos. Bei dieser Kontrollmethode läßt sich also der etwaige Fehler des Voltmeters direkt in Millivolt erkennen, er ist ein prozentualer Fehler und beträgt daher für je 100 Millivolt etwas weniger als ein Zehntel desjenigen Wertes, der als Fehler beim Messen des Normalelementes aufgefunden wurde.

Voraussetzung für die richtige Anstellung dieser Kontrollmessungen ist die Prüfung der Zeigerstellung bei der Nullage des Meßinstrumentes. Sind die Abweichungen des Zeigers von dem Nullpunkt nur sehr gering (eine Zeigerbreite oder ähnliches), so wird diese Abweichung zweckmäßig bei der Einstellung auf den 1100-Punkt einfach entsprechend berücksichtigt. Ist die Abweichung vom Nullpunkt größer, so wird die Schraube am Aufhängepunkt des Fadens so lange vorsichtig gedreht, bis der Zeiger wieder genauestens über Null steht und nach einzelnen Schwingungen sich immer wieder auf Null einstellt (Nullpunktskorrektur). Nullpunkt und Genauigkeit des Meßinstrumentes sind bei der Benutzung eines Normalelementes völlig belanglos. Mit einem Normalelement läßt sich bei diesem Potentiometer die gewünschte Spannung von 1100 Millivolt auch bei abweichendem Nullpunkt und bei verändertem Voltmeterausschlag ohne den geringsten Fehler einstellen. Die dann nach Abschaltung des Normalelementes und Anschaltung der unbekannten Spannung angestellten Messungen entsprechen stets den höchsten Anforderungen an die Genauigkeit.

Wird aber ohne Normalelement gearbeitet, so ist der Nullpunktstellung und der Größe des Zeigerausschlages bei angelegter Spannung von 1100 Millivolt Beachtung zu schenken. Hat man ein junges Instrument vor sich, so tut man gut daran, jeden Monat einmal den Voltmeterausschlag mit Hilfe eines Normalelementes zu kontrollieren. Hat die Ausschlaggröße des Zeigers bei richtiger Nullpunktstellung (also eventuell nach der Nullpunktskorrektur) durch Abnahme der magnetischen Kraft etwas nachgelassen und ist die genaue Zeigerstellung daher nicht mehr an dem 1100-Punkt der Skala, sondern z. B. einen Teilstrich davor, so wird man während des nächsten Monats zur Einregulierung der Hilfspassung nicht mehr auf den 1100-Strich, sondern stets einen

Teilstrich davor einstellen. Nach einem halben bis einem Jahr ist das Magnetsystem so weit gealtert, daß keine Veränderungen mehr eintreten. Unter Beachtung dieser anfänglichen Kontrollen läßt sich die Fehlermöglichkeit bei den Messungen ohne Normalelement mit 1 bis 2‰ veranschlagen. Was bedeutet eine Fehlermöglichkeit von 2‰ bei den p_H -Messungen? Zunächst bei der Kalomelwasserstoffkette:

Bei p_H	2.00	4.6	7.0	9.0	11.0
Fehlermöglichkeiten in					
in p_H zirka	0.01	0.016	0.02	0.025	0.029

Bei einer Doppelchinhydronkette mit Standardacetat als Bezugsselektrode liegen sämtliche Messungen zwischen den p_H



Fig. 1019.

0.6 und 8.0 unter 240 Millivolt. Bei diesem Höchstwert beträgt der Fehler erst 0.0072 p_H , bei den gewöhnlichen Messungen also noch unter 0.005 p_H . Bei der Kalomel-Chinhydronkette beträgt der Fehler im ungünstigsten Falle 0.015 p_H , bei den gewöhnlichen Messungen also unter 0.01 p_H . Während man also bei der Kalomelwasserstoffkette für sehr genaue Messungen (besonders auf der alkalischen Seite) auf das Normalelement zurückgreifen soll, falls man der Genauigkeit seines Voltmeters nicht ganz sicher ist, wird bei einer Doppelchinhydronkette oder bei einer Kalomelchinhydronkette hierzu wohl niemals die Notwendigkeit vorliegen. Es wird aber noch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß bei einem Potentiometer, dessen Herstellung schon einige Zeit zurückliegt, eine Messung ohne Benutzung eines Normalelementes ebenso genau verläuft wie unter Anwendung eines Normalelementes.

Der Aufbau der Apparatur geschieht innerhalb einer Minute (s. Fig. 1019). Der Kompensationskasten wird auf den Tisch gestellt, das Meßinstrument links daneben. Durch Verstellen der drei Stell-schrauben, auf denen das Meßinstrument steht, wird es sorgfältig horizontalisiert. Die Libelle zeigt die Horizontalstellung an. Dann wird der Deckel des Kompensationskastens aufgeklappt, der 2-Volt-Akkumulator durch beigegebene Leitungsschnüre mit den Steckkontakten bei *V* und das Galvanometer mit den Steckkontakten bei *G* verbunden, beide Male, unter Berücksichtigung der Polbezeichnung. Jetzt entarretiere man das Meßinstrument, indem man den Arretierhebel nach Entfernung des Sicherheitsstiftes von rechts nach links umlegt, und überzeuge sich davon, ob der Zeiger genau auf Null steht oder genau um die Nullage schwingt.

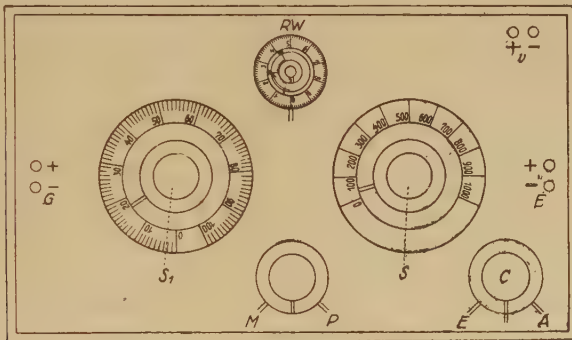


Fig. 1020.

Steht der Zeiger einen halben oder einen Teilstrich vor oder hinter Null, so berücksichtige man diese Differenz bei der folgenden Einstellung auf den 1100-Punkt. Ist die Differenz aber größer als ein Teilstrich, so korrigiere man sie durch Verstellen der Nullpunktschraube. Zu diesem Zweck nehme man den Glasdeckel von der Glasröhre ab, in der der Zeiger aufgehängt ist, und drehe vorsichtig mit einem Finger an der unter dem Deckel befindlichen Hartgummischraube so lange, bis der Zeiger richtig über Null steht. Der bis dahin auf *M* (Messen) zeigende Umschalter (s. d. Fig. 1020) wird auf *P* (Prüfen) gestellt und der rote Knopf am Regulierwiderstand *RW* so lange gedreht, bis der Zeiger dicht an der roten Marke bei dem 1100-Punkt steht (Grobeinstellung). Die genaue Einstellung auf den 1100-Strich (Feineinstellung) erfolgt durch Drehen des ganzen Regulierwiderstandes¹⁾. Stand der Zeiger bei der Nullstellung ohne jede Abweichung über dem Nullstrich, so wird er auch jetzt ganz genau auf den 1100-Strich ein-

¹⁾ Bei den neuesten Instrumenten ist die Grob- und Feineinstellung nicht mehr getrennt.

gestellt. Andernfalls berücksichtige man jetzt eine kleine Abweichung der Nullpunktslage nach rechts oder links, indem man den Zeiger um denselben Betrag nach rechts oder links von dem 1100-Punkt einreguliert. Ist das geschehen, so stelle man den Umschalter von *P* auf *M* zurück. Nunmehr kann die eigentliche Messung beginnen.

Wir haben eben die Einstellung der Apparatur ohne Normalelement beschrieben. Voraussetzung für diese Art der Einstellung ist, daß das Voltmeter in gutem Zustand ist. Da neu angefertigte Instrumente, wie wir schon oben hörten, nicht selten eine allmähliche Alterung des Magnetsystems erfahren, wird man bei Instrumenten, die jünger als ein Jahr sind, das Voltmeter von Zeit zu Zeit nachkontrollieren müssen (vgl. oben S. 1643, 1646 ff.).

Will man sich auf die Genauigkeit des Voltmeters nicht verlassen, so nehme man die Einstellung der Apparatur mit Normalelement vor. Für diesen Fall bleibt der Umschalter stets auf *M*. Die *P*-Stellung, bei der das Meßinstrument als Voltmeter wirkt, ist dann überflüssig.

Um mit einem Normalelement einzustellen, schalte man zunächst dieses Element an die Steckkontakte von *E* an und stelle die Brücke auf diejenige Millivoltzahl, die das Normalelement gerade aufweist. Hat es z. B. eine Spannung von 1018 Millivolt, so stelle man den rechten Drehreostaten auf 1000 und den linken auf 18. Die Brückenstellung ist dann also 1018. Nun schalte man den Einschalter *C* von *A* vorsichtig nach *E* und beobachte dabei den Zeigerausschlag. Gibt der Zeiger schon bei der Zwischenstellung zwischen *A* und *E* einen Ausschlag, so schalte man gar nicht erst ganz bis *E*, um zu starke Ausschläge des Zeigers zu vermeiden. Gibt der Zeiger aber auf der Zwischenstellung des Einschalters nur einen schwachen oder gar keinen Ausschlag, dann schalte man den Einschalter völlig bis *E* ein. Durch abwechselndes Ein- und Ausschalten und Regulieren des Vorschaltwiderstandes (grob und fein¹⁾), suche man die Stelle, auf der der Zeiger auch bei schnellem Einschalten von *A* nach *E* weder nach rechts noch nach links ausschlägt. Hat man diesen Punkt gefunden, so ist die Einstellung der Apparatur beendet, da jetzt über jedem Brückenschritt genau 1 Millivolt abfällt.

Sowohl die Einstellung ohne Normalelement, wie auch die mit Normalelement braucht nur einmal am Tage zu geschehen, vorausgesetzt, daß der Akkumulator in Ordnung ist.

Zur Messung der unbekannten Potentialdifferenz nach vollzogener Einstellung der Apparatur wird

¹⁾ Bei den neuesten Instrumenten ist die Grob- und Feineinstellung nicht mehr getrennt.

die Elektrodenkette an die Steckkontakte bei *E* angelegt. Beide Drehrheostaten werden auf Null gestellt. Jetzt wird vorsichtig von *A* nach *E* geschaltet (meistens genügt die Mittelstellung) und der Ausschlag des Zeigers beachtet. Geht der Ausschlag nach rechts, so ist falsch gepolt und die Elektrodenkette muß umgekehrt geschaltet werden (durch einfaches Umstecken der Stecker von *E*).

Geht der Zeigerausschlag nach links, so wird der rechte Drehrheostat auf 100 gestellt und der Einschalter gleich wieder von *A* nach *E* geschaltet; geht der Zeiger jetzt ebenfalls noch nach links, so wird der Drehrheostat auf 200 gestellt, dann auf 300, 400, 500 usw. bis der Zeiger nach rechts ausschlägt. Ist das z. B. bei 500 der Fall, so stelle man den rechten Rheostaten auf 400 zurück und suche nun mit dem linken Drehrheostaten die wirkliche Kompensationsstellung. Mit dem linken Drehrheostaten stelle man z. B. auf 20, 40, 60 usw. Schlägt der Zeiger bei 40 nach links, bei 60 nach rechts, so stelle man zuerst auf 45, dann auf 55, gabele also die Nullstellung ein. Sehr bald ist dann die wirkliche Ruhelage gefunden¹). Steht der linke Drehrheostat auf 48, wenn der Zeiger beim Ein- und Ausschalten keinen Ausschlag mehr gibt, so beträgt die gemessene Spannung $400 + 48$, also 448 Millivolt. Bei nicht zu großem Widerstand in der Kette läßt sich noch weit genauer als auf 1 Millivolt einstellen. Die neuen im Handel befindlichen Instrumente ermöglichen die Ablesung von 0.5 und 0.25 Millivolt.

Das Arbeiten ohne Normalelement ist zweifellos sehr bequem, vor allem, wenn das Meßinstrument sehr aperiodisch ist und daher nicht lange schwingt. Bei den neuen Instrumenten ist auch die Aperiodizität in hohem Maße erreicht und eine sehr schnelle Einstellung auf den 1100-Punkt gewährleistet, da sich der Zeiger zumeist schon nach der zweiten Schwingung einstellt.

Man denke aber stets an die zwei möglichen Veränderungen des Voltmeters, an die Veränderung des Nullpunktes und die seiner Ausschlaggröße. Wie die Nullstellung berücksichtigt oder korrigiert werden kann, haben wir schon gehört. Auch über die Kontrolle der Ausschlaggröße ist schon genügend gesagt. Hier soll nur für die Praxis noch folgendes hinzugefügt werden. Der Fehler des Voltmeters wird dadurch festgestellt, daß die Apparatur zunächst mit Hilfe eines Normalelementes nach guter Nullpunktskorrektur, wie oben beschrieben, eingestellt und der Umschalter hinterher von *M* auf *P* gestellt wird. Jetzt schlägt der Zeiger aus. Stellt er sich genau auf den 1100-Strich, so ist das Voltmeter völlig fehlerfrei, im anderen Falle ist es nicht ganz fehlerfrei.

¹) Die Messung einer Kette, die einen nicht zu hohen Widerstand hat, dauert bei einiger Übung eine halbe bis eine Minute. Ist der zu messende Wert annähernd bekannt, wie z. B. bei Blutmessungen, so wird man bei der Messung nur mit dem linken Drehrheostaten zu arbeiten haben und in 10 bis 15 Sekunden mit der Messung fertig sein.

Die Größe dieses Fehlers läßt sich direkt in Millivolt messen, indem man umgekehrt verfährt. Man stelle mit Hilfe der Voltmetereinstellung, also ohne Benutzung eines Normalelementes, nach guter Nullpunktskorrektur den Zeiger unter Benutzung der Lupe genau auf den 1100-Strich, schalte dann von *P* auf *M* zurück und messe nun die Spannung eines Normalelementes, das man bei *E* anlegt, indem man die Kompensationsstellung sucht. Mißt man z. B. jetzt statt 1018 Millivolt 1028 Millivolt, so macht man bei allen Messungen pro 100 Millivolt einen Fehler von 1 Millivolt. Der Fehler rührt daher, daß man den Zeiger auf 1100 eingestellt hat, obwohl das etwas nachgealterte Meßinstrument erst bei einer Spannung von 1111 Millivolt bis zu dem 1100-Strich ausschlägt. Stellen wir bei diesem Beispiel die Apparaturen mit Hilfe eines Normalelementes, wie oben beschrieben, ein und schalten dann von *M* auf *P*, so wird der Zeiger nicht auf 1100 gehen, sondern zirka 1.5 Teilstriche davor Halt machen. Wir sehen jetzt sofort, daß an diesem Punkte eigentlich die 1100-Marke sein müßte. Wollen wir nun mit diesem etwas veränderten Instrument ohne Normalelement weiterhin fehlerfrei arbeiten, so werden wir in Zukunft den Zeiger nicht mehr auf die Marke 1100 einstellen sondern 1.5 Teilstriche davor. Auf diese Weise läßt sich also der Fehler sehr einfach eliminieren. Man stelle also durch Vergleich mit einem Normalelement die Abweichung des Voltmeters jeden Monat einmal fest und berücksichtige dann diese Abweichung bei allen Einstellungen, die einmal am Tage ohne Normalelement ausgeführt werden. Läßt man dann nach einem Jahr, falls es nötig sein sollte, das Instrument nacheichen, so wird es hinterher dauernd seinen richtigen Wert behalten.

Über die Genauigkeit der Messungen, die mit der Apparatur ohne Normalelement ausgeführt werden, ist oben auf S. 1648 ff. nachzulesen.

Will man mit der allerhöchsten Genauigkeit arbeiten, genügt also nicht die Genauigkeit von 0.01 bis 0.02 p_H , so stelle man die Hilfsspannung nicht mit dem Voltmeter, sondern mit dem Normalelement ein. Für die große Zahl aller H-Ionen-Messungen, vor allem für alle H-Ionen-Messungen in einer Chinhydronkette und für die elektrometrischen Titrationsen wird sich aber die Benutzung eines Normalelementes erübrigen. Treten bei der Messung einer Elektrodenkette irgendwelche Schwierigkeiten auf, so muß man zunächst entscheiden, ob die Störung in dem Potentiometer oder bei den Elektroden liegt. Zu diesem Zweck ersetze man die Elektrodenkette durch ein Normalelement und messe seine Spannung. Arbeitet das Potentiometer bei dieser Spannung gut, so kann nur das Elektrodensystem an der Störung schuld sein. Bei leidlich vorsichtiger Behandlung wird das Potentiometer auch in hoher Beanspruchung kaum jemals versagen.

Photochemische Arbeitsmethoden im Dienste der Biologie.

Von J. Plotnikow, Zagreb (Jugoslawien).

(Mit 171 Abbildungen.)

Einleitung.

Der leitende Gedanke, der diesem Werke zugrunde liegt ist, den Biologen zu verhelfen — ein photochemisches Laboratorium mit weitem und breitem Wirkungskreis, aber mit geringer Zahl der Apparate von universellerem Charakter einrichten zu können. Die Basis jeder photochemischen und photobiologischen Forschung ist ein starkes, konstantes und monochromatisches Licht, dessen Energie und ihre Absorption durch die photoaktive Komponente wir bestimmen können. Aus diesen Grundgedanken ergibt sich sozusagen von selbst die nötige Stoffeinteilung, in folgende drei große Teile. Den starken Lichtquellen, mit einem möglichst großen Spektralbereich und langer und konstanter Brenndauer, ist der erste Teil gewidmet. Der zweite behandelt die Eigenschaften der Lichtfilter. Der Absorptions- und Energiemessung der Strahlung ist der dritte Teil gewidmet. Am ausführlichsten ist der zweite Teil behandelt worden. Das liegt im Wesen der Sache selbst. Die Lichtfilterfrage ist heutzutage die brennendste und ist noch weit von ihrer endgültigen Lösung, wo es sich nur um die Angabe einiger Standardfilter handeln wird, entfernt. Deshalb ist man gezwungen, das vorhandene Material ausführlich zu beschreiben und damit dem Forscher die Wahl der ihm am besten passenden Filter zu erleichtern.

Als theoretische Grundlagen für dieses Buch dienten folgende Werke des Verfassers: Die „Photochemie für Mediziner“, Verlag G. Thieme, Leipzig 1928, „Lehrbuch der allgemeinen Photochemie“, Verlag W. de Gruyter, Berlin 1920, „Grundriß der Photochemie“, Verlag W. de Gruyter, Berlin 1923. Das große Lehrbuch bildet den Kern, wo das gesamte photochemische Versuchsmaterial und Literatur-

material samt theoretischen Grundlagen zusammengestellt ist. Das erste Buch ist mehr den Forderungen der Medizin, Biologie und Lichttherapie angepaßt und kann für diese Disziplinen als Einführung dienen; das dritte Buch „der Grundriß“ enthält viel Vorlesungsversuche und ist mehr dem Unterricht angepaßt. Die praktische Grundlage bildet das Werk des Verfassers: *Photochemische Versuchstechnik*, 2. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1928, das eigentlich eine Ergänzung zu unserem Buche bildet, weil dort eine große Anzahl speziellerer Apparate und verschiedene photochemische Konstanten und Tabellen angegeben sind, die man hier nicht hineinfügen konnte, die aber bei den Lichtforschungen aller Art sehr notwendig sind und sehr oft gebraucht werden. Die photochemischen Apparate, die in allen diesen angeführten Werken beschrieben sind, werden von der Firma *F. Köhler*, Leipzig, Windscheidstraße 33, gebaut und geliefert. Nach diesen kurzen Einleitungsworten gehen wir zu der Beschreibung der drei oben angeführten Kapitel unseres Buches über. Zum Schluß sei noch die photochemische Hauptliteratur der Neuzeit angeführt.

Die Hauptliteratur der Neuzeit.

- R. Luther*: Aufgaben der Photochemie. Leipzig 1905.
H. Vogel: Photochemie. Berlin 1906.
J. M. Eder: Photochemie. Halle, *W. Knapp*. 1906.
K. Schaum: Handbuch der Photochemie. I. Teil. Leipzig, *A. Barth*. 1908.
J. Plotnikow: Grundzüge der Photochemie. Mendeleejew Kongreß Petersburg 1909.
A. Coehn: Photochemischer Vorgang in Gasen. Jahrb. Rad. u. Elektronik. 1910.
J. Plotnikow: Photochemie. Halle, *W. Knapp*. 1910.
F. Weigert: Chemische Lichtwirkungen. Stuttgart 1911.
J. Plotnikow: Photochemische Versuchstechnik. 1. Aufl. Leipzig 1912.
G. Ciamician: La Fotochimica dell' Avenire. Bologna 1913. (Übersetzt ins Deutsche und Englische.)
C. Neuberg: Beziehungen des Lebens zum Licht. Berlin 1913.
A. Benrath: Lehrbuch der Photochemie. Heidelberg 1913.
S. Scheppard: Lehrbuch der Photochemie. Leipzig 1916.
V. Henri: Etudes de Photochimie. Paris 1919.
J. Plotnikow: Lehrbuch der allgemeinen Photochemie. Berlin, *W. Gruyter*. 1920.
J. Plotnikow: Photochemische Valenz usw. Berlin 1920.
H. Kausch: Die unmittelbare Ausnutzung der Sonnenenergie. Weimar 1920.
J. Plotnikow: Grundriß der Photochemie. Berlin, *W. Gruyter*. 1923.
A. Berthoud: Photochimie. Paris 1928.
J. Plotnikow: Leitfaden der Photochemie für Medizin, Biologie und Lichttherapie. Leipzig 1928, *G. Thieme*.
H. Meyer: Lichtbiologie und Lichttherapie. (Zusammenstellung der Berichte der 1. Tagung der Lichtforschungsgesellschaft zu Hamburg 1927.) Berlin 1928, *Urban & Schwarzenberg*.
G. Kistiakowsky: Photochemical Processes. New York 1928. (Spekulative quantentheoretische Literaturzusammenstellung.)

- J. Plotnikow*: Photochemische Versuchstechnik. 2. Aufl. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft. 1928.
- J. Plotnikow*: Photochemie im Dienste der Lichttherapie und Biologie. Einführungsvortrag in die Hamburger Tagung der Naturforscher und Ärzte. September 1928, Lichtforschungssektion. Strahlenther. **31**. 2 und 3 (1929).
- H. Meyer*: Lichtbiologie und Lichttherapie. (Zusammenstellung der Berichte der 2. Tagung der Lichtforschungsgesellschaft zu Hamburg, September 1928.) Berlin, *Urban & Schwarzenberg*. 1929.
- A. Coehn* und *G. Jung*: Photochemieband in dem Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie, herausgegeben von *Hay. Springer*, 1929.

I. TEIL.

Lichtquellen und ihre Anwendung.

I. Einleitung.

1. Allgemeines über die Lichtquellen und die Entfernungsgesetze.

Bei der Zusammenstellung der Lichtquellen wurde von dem Grundprinzip ausgegangen, möglichst wenige Lichtquellen, aber solche von universellerem Charakter zu beschreiben und für den Laboratoriumsgebrauch zu empfehlen. Deshalb wurden in erster Linie die sehr lichtstarken Lichtquellen, die dabei noch ein weit ausgedehntes Spektrum besitzen und in zweiter Linie die, die das äußerste Ultraviolett in genügender Stärke besitzen, in den Betrachtungskreis gezogen. Eine starke Lichtquelle können wir immer nach Bedarf beliebig abschwächen, dagegen können wir bei einer schwachen die Intensität nicht erhöhen. Gewöhnlich wurde bisher die Lichtabschwächung dadurch erzielt, daß man die Entfernung zwischen Lichtquelle und dem Belichtungsobjekt änderte. Das ist aber aus folgenden zwei Gründen nicht zweckmäßig. Erstens sind die heutigen Lichtquellen und Belichtungsapparate meistens schwer und kompliziert gebaut und es ist daher nicht leicht, sie hin und her zu bewegen und zweitens sind auch die Entfernungsgesetze nicht so ohne weiteres anwendbar. Denn z. B. das Quadratgesetz gilt nur für punktförmige Lichtquellen. Stellt die Lichtquelle ein schmales, unendlich langes Band dar, so ändert sich die Intensität mit der ersten Potenz der Entfernung. Stellt die Lichtquelle eine unendlich große Fläche dar, so ändert sich die Intensität mit der nullten Potenz der Entfernung, d. h. gar nicht. Wir besitzen keine Lichtquelle, die diesen drei idealen Forderungen entspricht. Die Bogenlampe ist z. B. weit davon entfernt, eine Punktlichtquelle zu sein; die Uviolampe ist kein unendliches Band; große Flächenquellen besitzen wir überhaupt nicht, so daß man für jede Lichtquelle das praktisch gültige Entfernungsgesetz bestimmen müßte. Und wenn das auch geschehen würde, was aber sehr umständlich und zeitraubend wäre, so bleibt der zweite Einwand, die Schwierigkeit mit den großen Apparaten herumzuhantieren, doch bestehen. Da wir aber andere bequemere und quantitative

Methoden der Lichtabschwächung besitzen (siehe Kapitel 7, II. Teil), so wird heutzutage die Entfernungsänderungsmethode praktisch fast gar nicht gebraucht.

Die heutige Forschung zeigt uns, daß man mit sehr starkem Lichte arbeiten muß, um erfolgreich vordringen zu können. Um alle weiter unten beschriebenen Lichtquellen speisen zu können, genügt eine Stromquelle, nämlich ein Gleichstrom von genügend großer Stromstärke. Am besten ist es, einen Strom von etwa 200 Amp. zu besitzen. Der kleinste wäre 50 Amp. Die Stromquelle muß dabei noch konstant arbeiten, d. h. ihre Spannung mit der Zeit nicht ändern, damit man langdauernde quantitative Belichtungsversuche ausführen kann. Außer der Stromquelle müssen noch eine Serie von regulierbaren Rheostaten für verschiedene Stromstärken, wie 50, 100, 150, 200 Amp. vorhanden sein; dazu kommen noch die Verteilungsschalttafel, Schaltbretter, Zuleitung usw., was alles keinen geringen, aber einmaligen Kostenaufwand erfordert. Ist man aber einmal im Besitz einer starken Stromquelle, so ist das Arbeitsfeld für die Lichtforschung fast unbegrenzt.

2. Über das praktisch anwendbare Strahlungsgebiet.

Für die lichtbiologischen und lichttherapeutischen Untersuchungen kommt hauptsächlich das Gebiet, das sich von den Wärmestrahlen bis zu etwa 200 $m\mu$ im Ultraviolett erstreckt, in Betracht¹⁾.

Dann kommen noch eventuell die Röntgenstrahlen hinzu, die aber ein Gebiet für sich bilden. Die elektrischen Strahlen kommen eigentlich fast gar nicht in Betracht. Aus praktischen Gründen können wir das uns interessierende Gebiet in drei Strahlungskomplexe einteilen: 1. die Wärme- und ultraroten und die dunkelroten Strahlen, die das Gebiet von etwa 3000 $m\mu$ bis etwa 700 $m\mu$ umfassen, 2. die sichtbaren Strahlen und das erste Ultraviolett, also von 700 bis etwa 300 $m\mu$ und 3. das zweite Ultraviolett, von etwa 300 bis 100 $m\mu$.

Der erste Komplex übt hauptsächlich Wärmewirkungen aus; kann aber mitunter auch schwache chemische Wirkungen hervorrufen. Der zweite, für uns der allerwichtigste Komplex ruft allerlei chemische Wirkungen hervor, erregt Fluoreszenzerscheinungen und wird auch für optische Messungen benutzt, weil ein Teil dieser Strahlen auf unseren Augenapparat einwirkt.

Der dritte Komplex der äußersten ultravioletten Strahlen stellt mit wenigen Ausnahmen uns ein Gebiet der chemisch destruktiv wirkenden Strahlen dar. Enthält das für die Biologie

¹⁾ Näheres über das volle Spektrum der strahlenden Energie findet der Leser in der zweiten Auflage der „Photochemischen Versuchstechnik“ des Verfassers. Leipzig 1928, Akademische Verlagsgesellschaft.

so wichtige schmale Gebiet der „D o r n o“-Strahlung von 310 bis 280 $m\mu$.

Je nach der Art der Lichtquelle tritt uns dieses ganze Gebiet aller drei Komplexe entweder in Form eines kontinuierlichen Lichtbandes oder in Form zahlreicher Linien, falls man das Licht dieser Lichtquellen spektral zerlegt, auf.

Das Sonnenlicht, Kohlenbogenlicht, Metallfadenlicht, Nernstlicht und ähnliche Lichtquellen geben uns ein kontinuierliches Spektrum, dagegen das Quecksilberbogenlicht, Funkenbogenlicht, gefärbte Flammen, Geißleröhren geben ein linienreiches Linienspektrum. Beide Arten von Lichtquellen werden in der Praxis benutzt, aber, wie die Forschung uns zeigt, üben die verschiedenen Wellengebiete verschiedene Wirkungen aus, und deshalb muß man mit einzelnen Wellen, d. h. mit monochromatischem Lichte, arbeiten.

Das monochromatische Licht ist bei Lichtforschungen aller Art ebenso notwendig wie das destillierte Wasser bei den chemisch-analytischen Arbeiten¹⁾ und deshalb muß der Herstellung des monochromatischen Lichtes die größte Aufmerksamkeit gewidmet werden. Am einfachsten schiene es, das Licht mit Hilfe eines Prismas oder Gitters spektral zu zerlegen, und dann das gewünschte Spektralgebiet mittels eines Schirmes, der einen Spalt enthält, auszuschneiden. Diese direkte Methode kann man für manche rein wissenschaftliche Untersuchungen auch verwenden, aber für den allgemeinen Gebrauch ist sie nicht zu gebrauchen aus folgenden Gründen. Erstens, um reines monochromatisches Licht auf diese Weise zu bekommen, muß man das Licht stark dispergieren und einen sehr schmalen Lichtstreifen der gewünschten Wellenlänge herausausschneiden (s. Fig. 1021).

Man bekommt zwar auf diese Weise ein gutes monochromatisches Licht, aber es wird zu lichtschwach sein. Und mit schwachem Lichte kann man weder photochemische, noch biologische, lichttherapeutische oder andere ähnliche Untersuchungen gut durchführen. Zweitens sind die Prismen oder Gitter klein und man kann deshalb nicht mit ihrer Hilfe große Reaktionsgefäße oder Flächen belichten. Das sind alles Mängel von derartiger Bedeutung, daß diese Methode von keinem praktischen Wert ist. Deshalb war man gezwungen, sich nach anderen Methoden umzusehen und in der Lichtfiltermethode hat man auch das Gewünschte gefunden. Ehe wir aber zu der Beschreibung der Eigenschaften der Lichtfilter und ihrer Herstellung und quantitativen Ausmessung schreiten, ist es wohl angebracht, vorher

¹⁾ Näheres darüber siehe meinen Vortrag in der 90. Versammlung der Deutschen Naturforscher und Ärzte in Hamburg 1928 über die „Photochemie im Dienste der Lichtbiologie und Lichttherapie“ und mein Buch „Photochemie im Dienste der Medizin. Leipzig 1928, G. Thieme.

einige Zeilen den Eigenschaften der wichtigsten Lichtquellen und ihrer quantitativen Ausmessungen zu widmen.

II. Kohlenbogenlicht.

Von den künstlichen Lichtquellen kommt dem Sonnenlichte am nächsten das Kohlenbogenlicht. Nimmt man reine Kohlen als Elektroden, so bekommt man ungefähr dieselbe Spektralverteilung und Ausdehnung des Spektrums und auch ungefähr dieselbe Lichtintensität, falls man entsprechenden Strom und entsprechend präparierte Kohlen nimmt. So daß das Kohlenbogenlicht das Sonnenlicht praktisch ersetzen kann; es hat aber die Vorteile, daß man es zu jeder Zeit haben und nach Wunsch regulieren kann. Nimmt man aber statt reiner oder gewöhnlicher imprägnierter Kohlenelektroden die *G o e r z - B e c k - K o h l e n* als Elektroden, so bekommt man ein Licht, das in jeder Beziehung dem Sonnenlichte überlegen ist. Man kann die Lichtintensität bis zu zwei

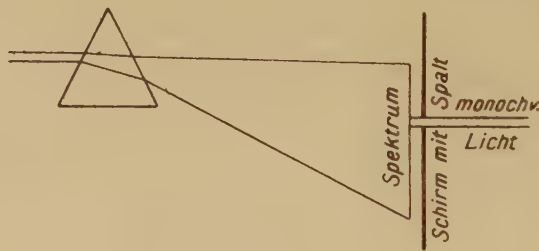


Fig. 1021.

Milliarden Hefnerkerzen steigern; das Spektralbereich erstreckt sich bis in das äußerste Ultraviolett über $200\text{ m}\mu$ hinaus, das dabei von relativ großer Intensität ist; der Stromverbrauch ist ein kleinerer als bei den gewöhnlichen Kohlen und auch die Kohlen selbst sind billiger, so daß diese Lichtquelle als eine universelle anzusehen ist und heutzutage als ein unbedingter Bestandteil von Lichtforschungslaboratorien jeder Art angesehen werden kann. Wegen ihrer großen Wichtigkeit wollen wir ihrer Beschreibung ebenfalls mehr Aufmerksamkeit schenken. Zuerst beginnen wir mit der Beschreibung der Eigenschaften der *G o e r z - B e c k - K o h l e n* selbst.

1. Goerz-Beck-Kohlen.

Diese Kohlen unterscheiden sich von den gewöhnlichen dadurch, daß sie eine Metallhülle aus reinem Kupfer und einen Docht im Innern, der aus einer Mischung von Kohle und der Metalloxyde von Cer und Lanthan besteht, besitzen. Dadurch wird zweierlei erreicht. Erstens, daß die Stromzuleitung durch

den Kupfermantel stark erleichtert wird und daß man dadurch einen viel stärkeren Strom auf kleinere Flächen der Elektrode konzentrieren kann, was eine starke Temperatur- und Flächenhelligkeitserhöhung zur Folge hat. Zweitens die Metalloxyde ergeben unter diesen Umständen ein starkes Leuchten und ein sehr linienreiches Spektrum, besonders Lanthan. Da die Kohlen sehr stark überlastet werden können und auch müssen, um starke Leuchteffekte zu erzielen, so werden sie in viel kleineren Dimensionen, d. h. viel dünner benutzt, besitzen weniger Material; sind deshalb leichter und bequemer zu handhaben und billiger, weniger zerbrechlich und beschmutzen nicht die Hände. Die positive Kohle muß etwas dicker und länger als die negative genommen werden.

Die Leistungsunterschiede der beiden Kohlenarten der gewöhnlichen und der Goerz - Beck - Kohlen lassen sich am besten durch die Tabelle 1 illustrieren. Da sieht man deutlich den großen Unterschied in der Dicke der beiden Kohlenarten der Flächenhelligkeit der Elektroden, Belastung und der Temperatur des Bogens.

TABELLE 1.

Kohlen- durch- messer in mm	Belastung in Amp.	Leucht- fläche in mm ²	Amp. pro mm ²	Temperatur in absoluten Graden	Flächen- helle HK pro mm ²
Gewöhn- liche Kohle 36.5	150	1045	0.14	2773	180
Goerz- Beck- Kohle	—	—	—	—	—
16	150	201	0.75	4572	703
16	150	201	0.75	4320	501
16	200	201	0.99	4870	1000
16	225	201	1.12	5110	1260
18.5	200	269	0.75	4580	710
18.5	300	269	1.11	5045	1200
13	100	133	0.76	4400	560
11	80	95	0.84	4340	518
8	70	50.3	1.39	4166	400
8	40	50.3	0.79	3903	255
6	40	28.3	1.41	4464	620
6	20	28.3	0.71	3664	160
3	15	7.1	2.11	4220	435
3	10	7.1	1.41	3932	270

Aus dieser Tabelle 1 geht mit voller Deutlichkeit die Tatsache hervor, daß der Leuchteffekt direkt von der Höhe der Temperatur, die man durch starke Stromkonzentration erreicht, abhängig ist. Alle Umstände, die eine Abkühlung des Bogens und seine Temperaturerniedrigung vermindern, wirken begünstigend. Zu gleicher Zeit sieht man, daß sogar die dünnste 3-mm-Kohle

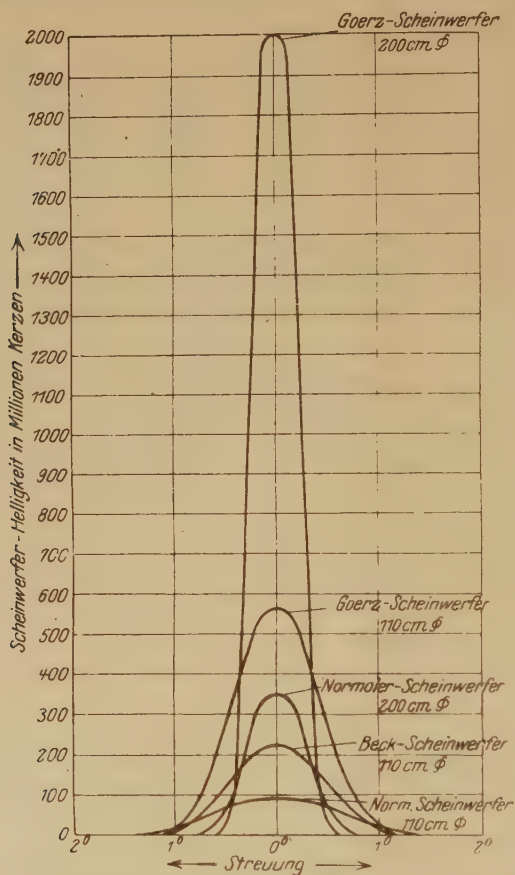


Fig. 1022. Diagramm der Lichtstreuung bei Goerz-Beck-Scheinwerfern.

inen höheren Leuchteffekt als die dicke 36-mm- (gewöhnliche) Kohle ergibt. Diese Daten gelten für die positive Kohle, die negative bei dicken Kohlen ist immer 1 bis 2 mm dünner. Bei Verwendung von Wechselstrom bekommt man schwächere Leuchteffekte.

Je stärker die angewandte Stromstärke ist, desto größer ist auch der Leuchteffekt. Im allgemeinen ist zu empfehlen, mit Stromstärken von 100 bis 200 Amp. zu arbeiten. Diese Kohlen

wurden mit Erfolg im großen Kriege zu Scheinwerfern verwendet und die Fig. 1022 illustriert die da herrschenden Verhältnisse. Wie zu ersehen, kann man bis zwei Milliarden Kerzen gelangen, d. h. ein solcher Scheinwerfer erschiene in der Mondentfernung als ein Stern sechster Größe oder in Entfernung von 60 km könnte man noch Gegenstände unterscheiden und in 30 km bei 600 m² Beleuchtungsfläche sogar Lesen. Diese Intensitäten sind viel größer als die der Sonne auf Erden bei derselben Fläche. Da diese Lichtquelle leicht herzustellen und zu handhaben ist und viel Ultraviolett

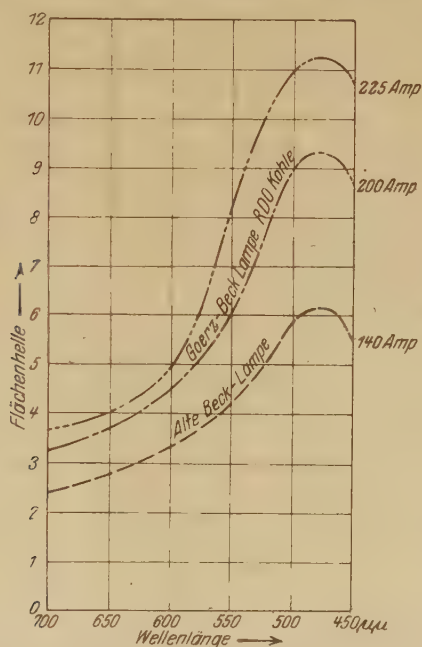


Fig. 1023. Spektrale Verteilung der Flächenhelle bei Goerz-Beck-Kohlen.

ausstrahlt, so kann dieselbe mit Erfolg für die lichttherapeutischen, photochemischen und biologischen Versuche aller Art benutzt und empfohlen werden. Man kann durch Linsen die Intensität auf kleinen Flächen noch steigern. Die spektrale Lichtverteilung der Flächenhelle kann durch die Fig. 1023 illustriert werden. Daraus ist zu ersehen, daß das Maximum der Helligkeit im blau-grünen Gebiete des Spektrums liegt. Dies kann man auch direkt mit dem Auge am Fluoreszenzschirm im großen Quarzspektrograph (siehe Kapitel 2, Teil III) feststellen.

Wie zu ersehen, bedeutet die Erfindung der Goerz-Beck-Kohlen einen enormen Fortschritt nicht nur in der Leucht-

technik, sondern auch für die photochemische, biologische und medizinische Forschung.

Aber damit ist noch bei weitem nicht das letzte Wort gesagt. Es sind noch weitere Verstärkungen der Intensitäten möglich. Die bisherigen Versuche wurden nur bis 300 Amp. ausgeführt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei noch stärkeren Strömen noch irgendwelche neue wertvolle Tatsachen hervortreten werden; dann ist es nicht ausgeschlossen, daß eine Verwendung anderer Salze noch stärkere Luminiscenzercheinung ergeben wird und außerdem gibt es noch ein Mittel, die Intensitäten zu vergrößern, nämlich durch Anwendung größerer Drucke. Auch hierin sind bisher nur wenige orientierende Versuche gemacht worden. So z. B. steigt bei Belastung einer 3·5-mm-Kohle mit 17·5 Amp. und bei Änderung des Druckes von 1 bis 7 Atm. die Flächenhelle auf das Fünffache. Bei 20 Amp. und 7 Atm. könnte man eine Flächenhelle von etwa 2000 Hefnerkerzen pro Quadratmillimeter erhalten. Bei größeren Stromstärken und Drucken sind bisher keine Untersuchungen gemacht worden. Der Grund der Steigerung des Leuchteffektes ist in der größeren Konzentration des Metalloxyddampfes und erhöhter Temperatur zu suchen.

Die Konstruktion der Hochdruckbogenlampe wird große Zukunft haben. Sie war bisher technisch aus dem einfachen Grunde nicht ausgenutzt, weil keine Anforderungen dazu vorlagen. Auch die vorhandenen großen Intensitäten sind nicht nur nicht ausgenutzt worden, sondern sie beginnen erst jetzt ihren Weg in die Praxis langsam einzubahnen und es wird noch eine geraume Zeit vergehen, bis diese großen Intensitäten nicht mehr genügen werden und man noch größere fordern wird¹⁾.

2. Kohlenbogenlichtlampe samt Schutzgehäuse mit Wasserkühlung und Lichtfiltern für Goerz-Beck-Kohlen.

[UVR., großes Modell²⁾.]

Von dem Verfasser ist ein handliches Schutzgehäuse für starken Strom und für Goerz-Beck-Kohlen-Bogenlicht ausgearbeitet worden, mit dessen Hilfe man ultraviolett und ultrarotes und auch beliebiges anderes Licht von großer Intensität herstellen kann. Die Fig. 1024 zeigt in schematischer Zeichnung den Aufbau derselben. Im Innern des lichtdichten Schutzgehäuses befindet sich ein massives Bogenlampenstativ, das mit der Hand von außen regulierbar ist und das eine Strombelastung bis 200 Amp. aushält. Die Kohlen können eventuell unter verschiedenen

¹⁾ Literatur über diese Frage: G. Gehlhoff: Zeitschr. f. techn. Phys. 1. H. 1 und 2 (1920); 4. 139 (1923); Die neueste Entwicklung der Bogenlichtscheinwerfer. Leipzig 1921, Hochmeister & Thal.

²⁾ Siehe Mitt. 77 von der Firma F. Köhler, Leipzig 1928.

Winkeln zueinander gestellt werden. Der Bogen ist vertikal und horizontal verstellbar. Das Schutzgehäuse besteht aus zwei Teilen, und man kann sie mit einem Ruck auseinander ziehen, um die Kohlen zu wechseln oder irgendwelche andere Manipulationen vorzunehmen. Wenn es nötig ist, kann man die beiden Teile auch ganz auseinandernehmen, um das Bogenstativ ganz zu demontieren. Vorn am Gehäuse befindet sich eine Öffnung, die mit einem temperaturbeständigen Glas *Ss* verschlossen ist, das aber die ultravioletten Strahlen bis 300 $m\mu$ durchläßt (siehe darüber II. Teil, Kapitel II, 3). Wenn diese Durchlässigkeit nicht genügt, so kann man eine Quarzplatte einstellen. Diese Verschußplatte verfolgt den Zweck, die heißen Metalltropfen von der Kupferhülle, die beim Brennen

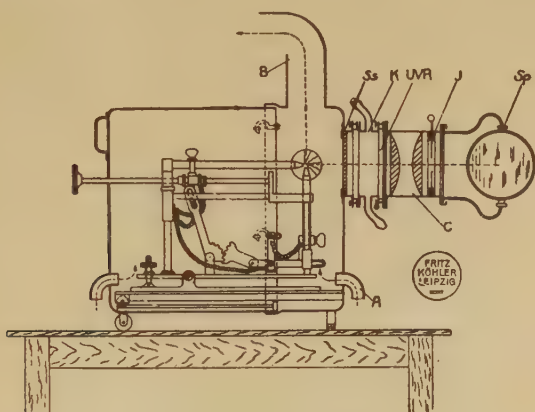


Fig. 1024. UVR.-Bogenlampe nach Plotnikow.
Großmodell.

herausgespritzt werden, aufzuhalten. Nach dem folgt ein Wasserkühlgefäß *K* aus Nickel, welches von Wasser durchflossen wird.

Von der Bogenseite ist es gewöhnlich mit UV.-durchsichtigem Glase von der anderen Seite mit einem beliebigen Lichtfilterglase (die im II. Teil angeführt sind) verschlossen. (Es kann aber auch von beiden Seiten mit Lichtfiltern verschlossen werden.) Somit bekommt man ein starkes, genügend monochromatisches Licht, das man weiter mittels eines Kondensors *C* in seiner Dichtigkeit variieren und das mittels eines um die Achse verstellbaren Spiegels *Sp* nach gewünschter Richtung gerichtet werden kann. Außerdem ist auch noch eine Irisblende *I* vorhanden, die die allgemeine Intensität des Lichtbündels ändern kann. Alle diese Teile sind abnehmbar und können nach Bedarf entfernt werden. So z. B. kann man mit kondensiertem Lichte, aber ohne Spiegel oder mit Spiegel, aber ohne Kondensor arbeiten usw. Der ganze Apparat kann noch auf einen massiven, auf Rädern befindlichen, in der Höhe verstellbaren

Tisch, wie es in der Fig. 1025 angegeben ist, montiert werden. Bei Verwendung dieses Bogenlichtes zum Photographieren der Spektra im großen Quarzspektrograph (siehe Kapitel 2, Teil III) entfernt man alle diese Teile, auch die Verschußplatte, falls sie nicht aus Quarz gemacht worden ist.

Für spezielle Zwecke, wo es sich um äußerste ultraviolette Strahlen handelt, muß alles, auch der Kondensor, aus Quarzglas gemacht werden. Außerdem kann die UVR.-Großmodellampe mit Erfolg zur Erzeugung starker Wärmestrahlen, die wiederum

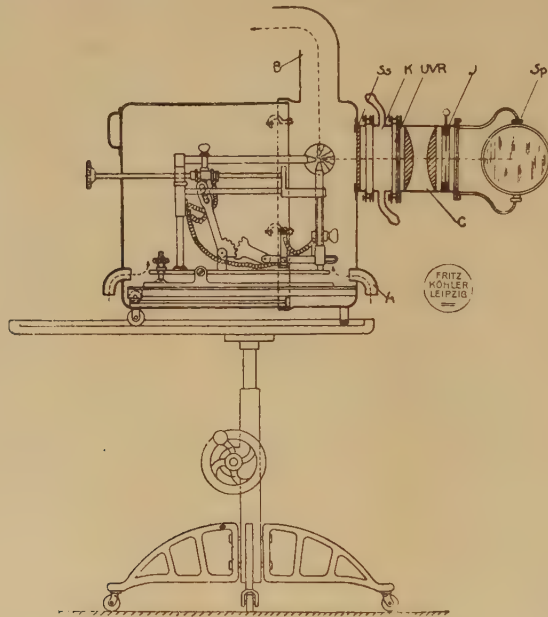


Fig. 1025.

zur Herstellung der Wärmephographien benutzt werden, verwendet werden. Ebenso auch zur Erzeugung von starkem ultraviolettem Licht, das wiederum zu analytischen, lichttherapeutischen und diagnostischen Zwecken in der Medizin und Biologie seine Verwendung finden kann. Diese beiden Anwendungsmöglichkeiten wollen wir jetzt näher besprechen.

3. Über Photographieren mit Wärmestrahlen.

a) Wärmeschattenphotographie nach Plotnikow.

Stellt man den roten Filter R G 5 (siehe II. Teil, Kapitel 3) ein, so erhält man rote Strahlen von etwa 700 $m\mu$. angefangen, alle ultraroten und Wärmestrahlen bis zu 3000 $m\mu$. Kombiniert man den blauen Schottfilter B G 3 mit dem roten R G 4, so werden

auch die roten Strahlen absorbiert und es bleiben nur die Wärmestrahlen von 775 bis 1400 $m\mu$. Kombiniert man R G 4 mit dem blauen Filter B G 7, so erhält man Wärmestrahlen von 3000 bis 1400 $m\mu$.



Fig. 1026. Schnitt einer Kirsche.

Nimmt man jetzt, die für die ultraroten und Wärmestrahlen empfindlichen Platten von *Eastman Kodak*, die sogenannten „Infra-red-sensitive“-Platten, so kann man mit ihrer Hilfe



Fig. 1027. Handaufnahme.

Schattenphotographien herstellen, die äußerlich den Röntgenphotographien sehr ähnlich sind, ihrem inneren Wesen nach sich aber vom denselben insofern unterscheiden, als sie ein den Röntgenphotographien umkehrbares Bild ergeben, also sozusagen die Röntgenaufnahmen ergänzen. Die Röntgenstrahlen geben Schatten-

photographien aus dem Grunde, weil ihre Wellenlängen gegenüber der Molekülgröße so klein sind, daß sie zwischen den Molekülen durchgehen und nur von Atomen schwerer Metalle, bei denen die Materie stark zusammengedrängt ist, teilweise absorbiert werden. Und je konzentrierter die Materie ist, wie z. B. bei Blei, Quecksilber usw., desto weniger durchlässig wird das Material; und umgekehrt, je weniger dicht die Materie ist, sozusagen je poröser, wie z. B. die organischen Moleküle, um so besser lassen sie die Röntgenstrahlen durch. Deshalb bekommen wir z. B. bei menschlichen oder tierischen Körpern scharfe Schatten für Knochen. Bei den Wärmestrahlen ist es gerade umgekehrt der Fall. Da sie



Fig. 1028. Fischeaufnahme.

große Wellenlängen besitzen, so werden sie gerade von großen organischen Komplexen aufgehalten, dagegen von Salzen relativ leicht durchgelassen, so z. B. Marmor (Calciumcarbonat) läßt die Strahlen leicht durch und Gummi, Horn, Papier, Pflanzenfasern, Haare wiederum schlecht. Fleisch, Haut schlecht und Knochen (Calciumsalz) gut. Wir bekommen so umgekehrte Photographie als bei Röntgenstrahlen, wie es aus den Fig. 1026 bis 1035 gut zu ersehen ist.

Die leichten Metalle, wie Aluminium, lassen die Strahlen gut durch, die schweren, wie Gold oder Silber reflektieren wiederum die Strahlen. Die Fig. 1126 (Kirsche) ergibt eine schwache Durchlässigkeit von dem Kern, weil er nicht aus Metallsalzen, sondern aus organischen Stoffen zusammengesetzt ist; dagegen die Knochen, siehe Fig. 1027 (Hand), Fig. 1028 (Fisch), Fig. 1029 (Maus), sind gut durchlässig und Fleisch und Haut sehr wenig. Die Fig. 1030 ergibt

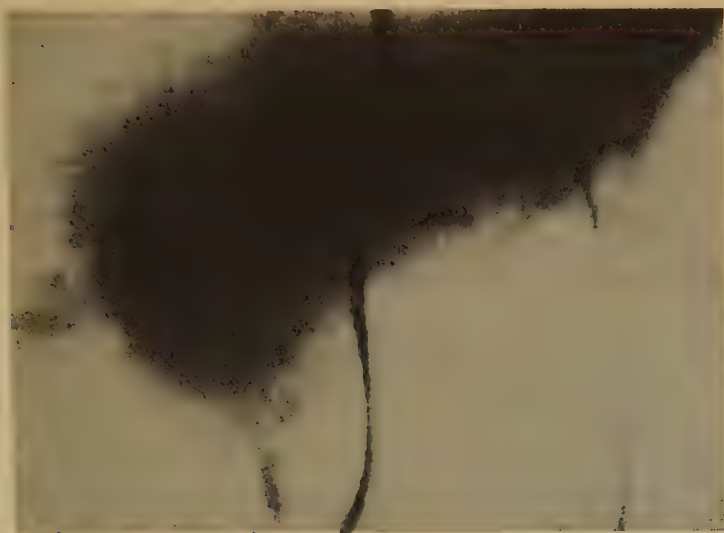


Fig. 1029. Schattenphotographie einer Maus.

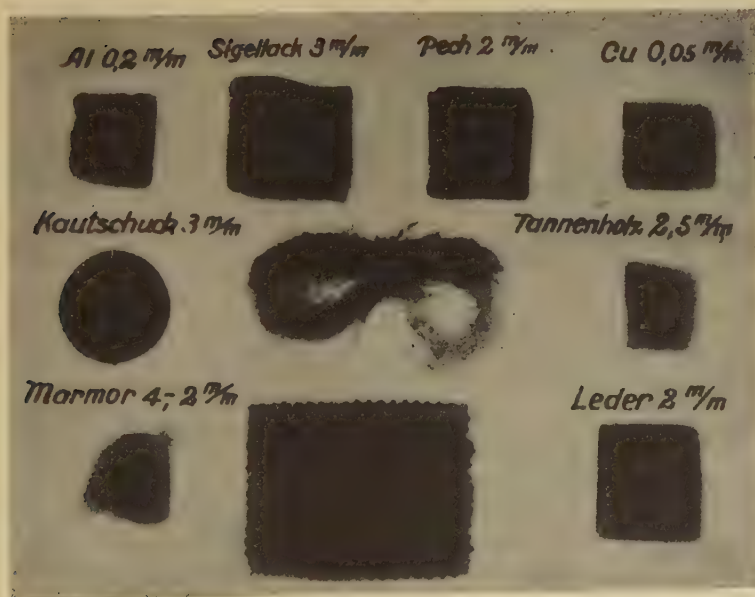


Fig. 1030. Durchlässigkeit verschiedener Körper für die Wärmestrahlen.

die verschiedene Durchlässigkeit verschiedener Körper, die auf dem Bilde angegeben sind. Aus dem Bilde Fig. 1031, wo die Hand auf einer Kollodiumhaut, auf der mit Gold das Wort Union abgedruckt ist, ersieht man, wie die Strahlen durch die Hand durchgegangen und von der Goldmetallfolie reflektiert wurden. In der Fig. 1027 sind dagegen die Knochenschatten auch zu sehen. Dies rührt von anderen Bedingungen der Bearbeitung der Platte her.

In der Fig. 1032 ist die Abbildung einer mit Wärmestrahlen durchbelichteten englischen Banknote wiedergegeben. Auch die Wasserzeichen sind da zu erkennen. In der Fig. 1033 ist ein Gesicht



Fig. 1031. Handaufnahme.
Die erste Wärmeschattenphotographie.

abgebildet, das in voller Dunkelheit mit Wärmestrahlen belichtet und mit dem photographischen Apparat, in dessen Kassette sich die wärmeempfindliche Platte befand, aufgenommen. Das Gesicht ist ganz verzerrt, weil ein Teil der Strahlen auch in das Innere eindringt. In der Fig. 1034 ist das Innere eines verschlossenen Briefes, der mit Wärmestrahlen durchstrahlt war, abgebildet. Das geschriebene, die Gummiarabicus-schicht, die Wasserstreifen des Papiers sind deutlich zu erkennen. Alle bisherigen Aufnahmen erforderten eine Exposition von einer Zehntel- bis zehn Sekunden. In der Fig. 1035 ist ein Bild wiedergegeben, das auf folgende Weise erhalten wurde. Ein Papierpositiv preßte man an die wärmeempfindliche Platte und belichtete sie mit Strahlen, die von einem

elektrischen Heizkörper kamen und noch eine konzentrierte Lösung von Jod in Tetrachlorkohlenstoff passierten. Es wirkten hier nur die Wärmestrahlen. Da sie sehr schwach waren, so dauerte die Exposition einige Minuten. Man könnte so eine Kopie oder auch beliebige andere Aufnahmen vom stark geheizten Ofen erhalten, nur hätte die Exposition noch viel länger gedauert.

Die Operationen, die zur Herstellung dieser Wärmephographien notwendig sind, sind sehr einfach. Man bedeckt zu diesem Zwecke die Platte mit einer vorher gesondert präparierten oder



Fig. 1032. Banknotenaufnahme.

von einer Schokoladenschachtel genommenen Kollodiumhaut, um jede Berührung der Gelatineschicht mit dem Objekt zu verhüten, legt darauf den Gegenstand und bestrahlt mit den Wärmestrahlen. Die Exposition dauert je nach dem Gegenstand und der Lichtstärke von einer Zehntelsekunde bis zwei bis fünf Minuten. Nachdem entwickelt und fixiert man die Platte auf die gewöhnliche Weise. (Metholhydrochinonentwickler — vier Minuten, Fixierlösung muß frisch und sauer sein.) Vor der Exposition muß aber die Platte mit Ammoniak sensibilisiert werden. Dies tut man auf die Weise, daß man die Platte auf 45 Sekunden in eine verdünnte Ammoniaklösung (4 cm^3 von 28%igem Ammoniak in 100 cm^3 Wasser), die eine Temperatur von 8 bis 10° besitzt, einlegt und dann, ohne

vorher abzuwaschen, mit einem Ventilator schnell trocknet. Der Ventilator darf keine Funken geben, sonst bekommt man Schleier. Diese Platten kann man entweder direkt von *Eastman Kodak*, Rochester bei New York (Amerika), oder durch Vermittlung der optischen Firma von *Adam Hilger*, London NW. 1, 24 Rochester Place, Camden Road, beziehen.

Diese Platten werden durch Sensibilisierung mit einem neuen Farbstoff-Neocyanin für Wärmestrahlen empfindlich gemacht. In manchen Fällen, wie z. B. bei Photographieren der Haut, kann man auch Orangestrahlen verwenden. Entsprechend benutzt man den Orangefilter und orangeempfindliche Platten. Bei Verwendung

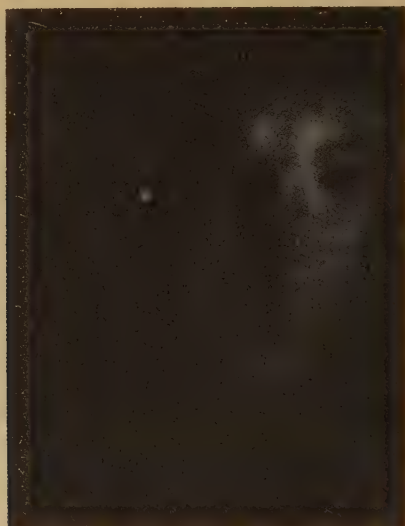


Fig. 1033. Gesichtsaufnahme bei Bestrahlung mit Wärmestrahlen.

von Orangefilter kann man z. B. die Blutadern auch mit dem Auge direkt sehen, falls man die Hand an das Glas anlegt und die Hand im Dunkeln beobachtet.

In der letzten Zeit werden von der Agfa, Berlin, ebenfalls wärmeempfindliche Platten hergestellt. Im Handel sind sie noch nicht zu haben, werden aber für wissenschaftliche Zwecke gern geliefert. Als Sensibilisatoren funktionieren Allocyanin und Rubrocyanin. Bei dem ersten liegt das Empfindlichkeitsmaximum bei $830\text{ m}\mu$ und bei dem zweiten bei $740\text{ m}\mu$. Sie besitzen ebenfalls eine hohe Empfindlichkeit und haben noch den Vorteil, daß man sie nicht mit Ammoniak vorbehandeln muß, sondern man behandelt sie ganz so, wie die gewöhnlichen Platten. Es sei noch hinzugefügt, daß das Aufmachen und Einstellen der Platten bei voller Dunkelheit geschehen muß. Im Notfall benutzt man zur

Beleuchtung die grüne Dunkelzimmer-Wrattenlampe (siehe darüber Kapitel 2, Teil III).

Hier sei noch auf eine einfache Versuchsanordnung, die man im Laboratorium mit billigen Mitteln herstellen kann, aufmerksam gemacht. Das Schutzgehäuse von der UVR.-Lampe ist ziemlich kostspielig. Ist man im Besitz zweier nebeneinander liegender Räume, die für diese Versuche verwendet werden können, so kann man in der Zwischenwand eine oder mehrere Öffnungen durchbohren und in dieselben Röhren fest einbringen. An den Röhren können Dia-



Fig. 1034. Inhalt eines geschlossenen Briefes.
Gegen sichtbares Licht vollständig undurchlässig.

phragmas, Filterfassungen, Verschlüsse aller Art, Kühlgefäße usw. nach Bedarf angebracht werden. In einem Zimmer werden dann die frei brennenden Bogenlampen, samt Regulierwiderständen montiert, und in dem anderen schwarz bestrichenen und lichtdichten Raum, die Wirkungen der durch diese Öffnungen hineintretenden Strahlungen, wie Wärmestrahlung, fluorescenzerregende ultraviolette Strahlung usw. studiert. In demselben Raum kann auch die Entwicklung und das Einlegen der Platten und andere photographische Operationen vorgenommen werden. Dankwortt konnte mit Wärmestrahlen das Geschriebene auf altgriechischen Scherben rekonstruieren.

Zum Schlusse sei hier noch die Literatur über diese Frage beigelegt:

Zeitschr. f. Elektrochem. **35**. 435 (1929); Umsch. **33**. H. 46 (1929); Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **38**. 531 (1928).

Diese Methode der Wärmestrahlfotographien ist noch ganz neu, deshalb kann man ihre ganze Bedeutung und Anwendungsmöglichkeit noch nicht übersehen. Es ist aber anzunehmen, daß sie sich nicht minder wichtig erweisen wird als die Röntgenphotographien, obgleich ihr Charakter und Anwendungsgebiet ganz andere sein werden.

Es ist klar, daß man für diese Versuche auch Wärmestrahlen des Sonnenlichtes oder beliebiger anderer Lichtquellen, wie z. B. Nernstlampe, Heizkörper, ja sogar heiße Öfen oder irgendeinem heißen Körper benutzen kann. Nur die Expositionsdauer wird



Fig. 1035. Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zagreb.
Kopiert von Papierpositiv mit Wärmestrahlen.

um so länger sein, je schwächer die Lichtquelle ist. Und umgekehrt, je empfindlicher die Platten gemacht werden, desto schwächere Strahlung wird man fixieren können. Es ist nicht ausgeschlossen, daß man auf diese Weise auch Körperstrahlungen der lebenden Organismen einmal wird fixieren können.

b) Versuche von A. Gigon.

Die erste medizinische Anwendung dieser Wärmeschattenphotographiemethode des Verfassers wurde von dem Internisten der Baseler Universität *Prof. A. Gigon* ausgeführt. Er hat eine Reihe (etwa 100 an der Zahl) von inneren Organen der Menschen und Tiere auf ihre Durchlässigkeit im Ultrarot geprüft und folgende

merkwürdige Resultate erhalten. Die Muskulatur ist fast ganz durchlässig, die Lunge dagegen fast gar nicht. Ihre Undurchlässigkeit ist, nach der photographischen Schwärzung beurteilt, fast der Undurchlässigkeit von Metall gleich. Gehirn ist mitteldurchlässig und dabei ungleichmäßig. Leber, Niere, Herz zeigen auch eine mittlere Durchlässigkeit. Pigmentierte Retina absorbiert Ultrarot vollkommen und eine dünne Kohleschicht ist dagegen gut durchlässig. Die Retina des Albinos ist für Infrarot durchlässig. Fluorblut und defibriniertes Blut ist wenig durchlässig und hämolysiertes Blut ist wiederum sehr gut durchlässig. Die Muskulatur verschiedener Tiere ist auch verschieden durchlässig, am wenigsten die vom Pferde, am meisten die vom Schwein. Carcinom bei Menschen ist relativ gut durchlässig.

Das Blut der Kaninchen, die mit Zucker gefüttert wurden, ergibt eine stärkere Absorption der ultraroten Strahlen; nach Einspritzung des Insulins wird es wieder durchlässiger für diese Strahlen. Weiter wurde die Wirkung verschiedener Strahlen auf die Assimilation von Zucker studiert und dabei gefunden, daß das weiße Tageslicht stärker fördernd wirkt, als die Wärmestrahlen allein. Es ergibt sich ein ähnliches Verhalten, wie bei dem Pflanzenassimilationsprozeß. Das sind die ersten Pionierversuche in dieser Richtung, die aber sehr vielversprechend sind. Es ist zu erwarten, daß man, wenn es gelingen wird, Platten herzustellen, die für eine Reihe enger Spektralbereiche im Ultrarot empfindlich sind, sagen wir von $800\ \mu\mu$ angefangen bis etwa fünf bis sechs Mikronen, mit Empfindlichkeitsintervallen von etwa 100 oder auch $50\ \mu\mu$, noch charakteristischere Differenzen bekommen wird. Man könnte auch quantitative Messungen anstellen, indem man die Schwärzungen mit dem Polarisationscolorimeter von Krüss nach der Vertauschmethode mißt (siehe darüber Kapitel 6, Teil III) und daraus den Koeffizienten der Absorption oder der Durchlässigkeit für jeden Körperteil oder jede Flüssigkeit quantitativ bestimmt¹⁾.

c) Streueffekt bei hochmolekularen Körpern, durch langwellige Strahlen hervorgerufen.

Beim Anprall der sehr kurzen Wellen der Röntgenstrahlen an Atome werden dieselben teilweise gestreut, wobei ihre Wellenlänge sich verändert und freie Elektronen sich bilden. Das ist der bekannte Compton-Effekt. Die ultraviolettten und sichtbaren

¹⁾ Nähere Details über die Versuche von Gigon findet der Leser in seinen folgenden Abhandlungen: Schweiz. med. Wochenschr. **58**. 1178 (1928); **59**. 1 (1929); **58**. 1228 (1928); **59**. 926 (1929); Verh. d. deutsch. Ges. f. inn. Med. **41**. 160 (1929); (Kongreßvortrag in Wiesbaden) und in den Forsch. u. Fortschr. **5**. 347 (1929).

Strahlen werden beim Anprall an Moleküle ebenfalls gestreut, die Wellenlänge des Streulichtes wird ebenfalls geändert und es entsteht dabei noch eine Wärmewelle. Das Streulicht ist teilweise polarisiert. Das ist der sogenannte *Raman*-Effekt, über den weiter unten noch die Rede sein wird.

Alle diese Prozesse beruhen darauf, daß die Atome und Moleküle einen Teil der auf sie fallenden Energie $h\nu_0$, wo h die *Plancksche* Konstante und ν_0 die Frequenz (oder Kapazität und Intensitätsfaktoren der strahlenden Energie) bedeuten, für sich ausnutzen und der Rest wieder als Strahlung erscheint, aber von kleinerer Energie $h\nu_1$, d. h. kleinerer Frequenz oder, was dasselbe ist, größerer Wellenlänge. Bei Röntgenstrahlen ist diese Differenz $h\nu_0 - h\nu_1$ so groß, daß sie sogar für Lostrennung der Elektronen ausreicht, deren kinetische Energie $\frac{mc^2}{2} = h\nu_0 - h\nu_1$ ist. Beim sichtbaren und ultravioletten Lichte genügt sie, um die Moleküle in Eigenschwingung zu bringen, wobei diese Eigenschwingung sich in Form der langwelligen Wärmestrahlen offenbart. Das heißt, daß aus einem einfallenden Strahl $h\nu_0$ zwei mit kleineren Energien $h\nu_1$ und $h\nu_2$, d. h. mit kleineren Frequenzen oder, was dasselbe ist, mit größeren Wellenlängen entstehen, die miteinander durch die Beziehung $h\nu_0 = h\nu_1 + h\nu_2$ verbunden sind. Darin besteht der Sinn des *Ramanschen* Streueffektes.

Dann ist uns noch der *Tyndall*-Effekt bekannt, bei dem das Licht von feinen Suspensionen gestreut und polarisiert wird, wobei keine Wellenlängenveränderung eintritt. Das ist eine reine Reflexionsstreuung. Das gestreute Licht bei allen diesen Effekten wird seitwärts von dem einfallenden Strahl beobachtet. Am größten ist er ungefähr bei rechtwinkliger Betrachtung.

Es war anzunehmen, daß zwischen allen diesen Effekten ein stetiger Übergang existiert und da von der Wirkung der Strahlung auf hochmolekulare Komplexe, die zwischen den Suspensionen und kleinen Molekülen liegen, noch nichts bekannt war, so vermutete der Verfasser, daß bei Einwirkung der langwelligen Strahlen auf hochmolekulare Körper, von denen diese Strahlen, wie wir oben gesehen haben, teilweise durchgelassen, teilweise absorbiert werden, auch irgendein neuer Streueffekt auftreten mußte. Die Versuche haben diese Vermutung auch bestätigt. Wird in einer Metallplatte eine kleine Öffnung von etwa 3 mm Durchmesser durchbohrt, dieselbe mittels einer Steinsalzlinse auf die photographische Platte fixiert, so bekommt man beim Durchlassen eines Lichtstrahles einen schwarzen Fleck auf die Platte. Denselben bekommt man auch mit den Wärmestrahlen, falls wir

die wärmeempfindlichen Platten nehmen. Stellt man in den Weg dieser Strahlen eine Abblendung in Form eines geschwärzten Röhrchens genau von dem Durchmesser der Öffnung oder, was besser ist, ein wenig größer, so bekommt man auf der Platte nichts. Sie bleibt nach dem Entwickeln wasserklar. Ebenfalls keinen Effekt erhält man, falls in den Weg der Strahlen eine Cuvette mit Wasser Vaselineöl, Petroläther gestellt wird. Nimmt man aber statt dieser Verbindungen konzentrierte Zuckerlösungen, Gelatinegallerten, Kolloidumlösungen, geschmolzenes Paraffin, Harze usw., so erhält man eine Streuung des Lichtes, die sich darin kennzeichnet, daß auf der Platte rund um den weißen Schattenfleck des Abschirmungsröhrchen allmählich abnehmende Schwärzung auftritt. Näheres über diesen neuen Effekt wird an andere Stelle ausführlich berichtet. Uns interessiert hier insofern diese Erscheinung, daß sie vielleicht die Ursache der Unschärfe der Wärmeschattenphotographiebilder sein könnte. Dieser Effekt ist wiederum von anderer Art als die früher genannten. Bei seitwärtiger Betrachtung zeigt er keine merkliche Polarisation. Wie er von der Wellenlänge und der Molekulargröße abhängig ist, wird die weitere gründliche Erforschung dieses Phänomens uns Auskunft geben. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich daraus eine brauchbare Methode zur Bestimmung der Struktur der hochmolekularen Verbindungen herausarbeiten wird, was für Chemie und Biologie von großer Wichtigkeit wäre. Zur Demonstration kann man Gelatinegallerte oder Zuckerlösung nehmen. Am effektyollsten ist der Versuch mit Alkohol. Ein Tropfen Alkohol in 200 cm^3 Wasser ruft eine starke Lichtstreuung hervor.

4. Anwendung der UVR.-Lampe zur Erzeugung von starkem Ultraviolettlichte und Anregung verschiedener Fluoreszenzerscheinungen.

Stellt man statt dem roten Filter irgendeinen von den ultravioletten Filtern, U G 1, U G 2 oder UV.-Schwarzglas von SO G ein, so bekommt man ein starkes Ultraviolettlicht im Intervalle von 300 bis 400 $m\mu$, das verschiedene sehr starke und effektvolle Fluoreszenzeffekte hervorruft. Zugleich sei auf einen sehr verbreiteten Irrtum aufmerksam gemacht, nämlich, daß man zur Erzeugung des fluoreszenzerregenden Ultraviolettlichtes unbedingt die Quarzlampe braucht. Diese Filter, wie gesagt, lassen ultraviolettes Licht nur von 300 bis 400 $m\mu$ durch und diese Strahlen geben uns nicht nur das Goerz-Beck-Kohlenlicht, Uviollicht, Magnesiumlicht, Metallbogenlicht, sondern auch gewöhnliche, aber imprägnierte Kohlen, wenn auch in schwächerem Maße, und auch starkes Sonnenlicht bei klarem Himmel, besonders im Süden oder in den Tropen. Man braucht nur im verdunkelten Zimmer an dem Fenster einen

Ausschnitt zu machen und ihn durch dieses Filter zudecken, so bekommt man dasselbe Ultraviolettlicht, das dieselben Fluoreszenzeffekte hervorruft. Diese Methode ist besonders in Operationsräumen zu empfehlen, wo das Kohlenbogenlicht viel schädlichen feinen Metalloxydstaub geben könnte. Man kann auch so verfahren, daß man in der Wand eines Dunkelraumes eine Öffnung macht und sie mit dem Ultraviolettfilter verschließt. Im Nebenzimmer stellt man die UVR.-Lampe oder eine andere beliebige Ultraviolett liefernde Lichtquelle auf. Dann kann man sehr einfach die verschiedensten Experimente ausführen und die fluorescierenden Objekte auch leicht photographieren. Die Quarzlampe hat nur dann einen Zweck, wenn es sich um das äußerste Ultraviolett bei etwa $200\text{ m}\mu$ handelt. Mit der UVR.-Lampe kann man auch schöne Demonstrationsversuche im großen Auditorium vollführen. Man nimmt dazu einen Strom von etwa 100 bis 200 Amp. und belichtet das Auditorium anfangs mit dem weißen Lichte dieses Bogens. Man wird durch dieses starke Licht von vielen Millionen Hefnerkerzen zwar geblendet, sonst aber das gewöhnliche Bild wahrnehmen, wie es beim Tageslicht der Fall ist. Stellt man aber einen von den oben erwähnten UV.-Filtern in das Filtergefäß ein, und läßt das Licht in breitem Bogen über das Auditorium gleiten, so bekommt man ein Zauberbild zu sehen, das jedem, wer es einmal gesehen hat, unvergeßlich bleiben wird und das sehr schwer mit Worten wiederzugeben ist. Die Gesichter sehen meistens ziegelrot, bei alten Personen aber weißgrünlich wie die Hornhaut aus. Die Augen, Nägel, Zähne leuchten hell weiß in verschiedenen Nuancen von grünlich bis bläulich. Die Haare leuchten meistens ähnlich, aber die Nuancen treten stärker hervor. Jede kranke Stelle, je nach der Art der Krankheit, leuchtet ganz verschieden. Die falschen Zähne leuchten nicht, die gefärbten Haare je nach der Farbart verschieden. Die Kleider, Krawatten, Cellulosegegenstände, verschiedener Schmuck, Brieftaschen usw. leuchten in allen möglichen Farben, von Hellblau angefangen bis Dunkelrot. Die echten Perlen leuchten rötlich, die echten Brillanten hellblau usw. Der Leser kann sich lebhaft das phantastische Bild vorstellen, das sich vor den Augen der staunenden Zuhörer entrollt.

Man kann den Zauber noch erhöhen, indem man im Auditorium verschieden leuchtende Gegenstände in verschiedenen Entfernungen aufstellt oder aufhängt, wie verschiedene Pulver, die zwischen zwei Glasplatten zusammengepreßt sind, so Uranylнитrat (leuchtet hellgrün), Äsculin (violett), Natriumnaphtionat oder -salicylat (hellblau), Kalomel (rot), Kreide, Eierschalen (rötlich), Rubin (rot), Seesand (gelb), Stierhörner (grünlich), Wolle (grünlich), Seidenfetzen (in verschiedenen Farben), Sammlung phosphoreszierender Pulver (in verschiedenen Farben), Pilze, Algen, Flechten (gelbgrün) usw.

Alkalische Lösungen von Äsculin leuchten hellblau, ähnlich von Chininsulfat (sauer); Eosin gelblich, Petroleum violett, Öle grünlich, Rhodamin rötlich, Chlorophyll im Alkohol rot, Milch, Butter, Fett gelb, Eihaut weißlich, Eiweiß citronengelb, Eidotter dunkelgelb. Ein paar leuchtende Skelette oder mit Natriumsalicylat angeschnittene Gesichter verstärken die Unheimlichkeit des Bildes in hohem Grade.

Aus diesen wenigen Versuchen geht die enorme Bedeutung dieser Eigenschaft der organischen und auch der anorganischen Körper, im ultravioletten Lichte zu luminiscieren, für die Medizin, nämlich für die kriminalistische und besonders für die diagnostischen Zwecke, für Biologie und Nahrungsmittelanalyse klar hervor. Die kranken Stellen leuchten verschieden von gesunden oder krank gewesenen. Verschiedene Krankheiten geben auch verschiedene Effekte. Nicht nur für die Diagnose der Oberfläche des Körpers, sondern auch bei Operationen im Innern des Organismus kann das ultraviolette Licht große Dienste leisten. Dieses Gebiet ist sehr groß, aber noch gar nicht systematisch erforscht und erfordert noch ein gründliches Studium.

Der Ultraviolettlichtfilter läßt aber außer den ultravioletten Strahlen von 300 bis 400 $m\mu$ noch ein wenig vom äußersten Rot durch, das bei manchen Untersuchungen störend wirken kann. Deshalb muß das Licht rotfrei gemacht werden. Dies erreicht man auf die einfache Weise, daß man in den Strahlenweg eine konzentrierte Kupfersulfatlösung einstellt. Manche von diesen Fluoreszenzlichteffekten kann man photographisch fixieren, dazu braucht man nur für schwaches Licht sehr stark empfindliche Platten zu benutzen. Das von den Gegenständen reflektierte ultraviolette Licht kann man mit Hilfe von Äsculinfilter leicht abfiltrieren. Über die Filterherstellung siehe weiter unten. Man kann auch Photographien in dem ultravioletten Lichte selbst herstellen, die aber nichts Besonderes ergeben.

Sehr interessante Ergebnisse haben *Gerngroß* und *Schulz* mit der Milchfluoreszenz erhalten. So fluoresciert stark gelb frische Milch von Kuh, Schaf und Ziege; Frauen-, Hunde-, Löwinnen-, Stuten- und Eselinnenmilch zeigen eine sehr geringe gelbe Fluoreszenz, meistens fluorescieren sie blau.

Die weitere Untersuchung hat noch folgendes ergeben:

Vollmilch, Magermilch, Buttermilch . .	fluoresciert stark gelb
Rahm, frische Butter	„ schwach gelb
Labcasein, frisch gefällt und gewaschen .	„ weiß
Essigsäurecasein, frisch gefällt und ge-	
waschen	„ weiß
Molken	„ stark gelb
Molken weiß, gefällt	„ bläulich-weiß
Milchzucker, durch Eindampfen erhalten	„ blau.

Das gelbe Fluorogen in der Milch ist gegen allerlei starke Oxydationsmittel sehr widerstandsfähig. Aber es ist sehr lichtempfindlich. Bei kurzem Belichten der Milch mit starkem Sonnenlicht verwandelt es sich in ein anderes Produkt, das prachtvoll hellblau fluoresciert. Alle Bemühungen, seine chemische Zusammensetzung zu bestimmen, sind vorläufig erfolglos geblieben. Es wäre aber lohnenswert, diese Frage näher zu untersuchen, um zu sehen, welche Rolle dieses Produkt bei der Ernährung spielt, ebenso auch sein Photoprodukt.

5. UVR.-Lampe, Kleinmodell. Osram-Vita-Lux-Lampen, Magnesiumlampen.

1. UVR - Kleinmodell.

Nicht jeder kann sich den Luxus leisten, einen starken Strom zu haben, und es sind auch Umstände vorhanden, wo man einen

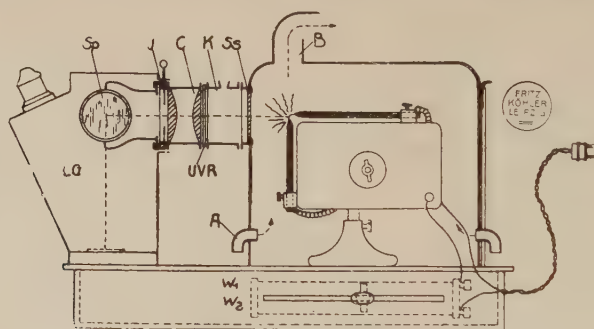


Fig. 1036. UVR.-Lampe nach Plotnikow.
Kleinmodell.

leichter transportablen Apparat, den man direkt an das Leitungsnetz anschließen kann, braucht, wie es z. B. bei der Kriminalistik der Fall ist. Deshalb ist von dem Verfasser noch ein kleines Modell der UVR.-Lampe gebaut worden, das in der Fig. 1036 abgebildet ist. Es besteht aus einer Mikrobogenlampe, die mit dünnen Goerz-Beck-Kohlen von 3 mm Dicke versehen ist, in einem lichtdichten Schutzgehäuse sich befindet und noch mit einem Lichtfiltergefäß aus Porzellan, Kondensor und Spiegel versehen ist. Außerdem ist noch eine Vorrichtung (Fig. 1037) getroffen, die uns gestattet, die Fluorescenz auch beim Tageslicht beobachten zu können. Dem Apparat sind noch zwei Vorschaltwiderstände W_1 , W_2 beigegeben, die es gestatten, den Bogen an 110 oder 220 Volt Leitungsnetz anzuschließen. Das ganze wird mit einem Futteral bedeckt, ist leicht, billig, transportabel und bequem für große Reisen. Die Stromstärke beträgt normal etwa 5 bis 6 Amp.

Wenn es aber die Umstände erlauben, kann man auch stärkeren Strom anwenden, weil, wie wir aus der Tabelle 1 gesehen haben, diese Kohlen auch eine große Überlastung bis etwa 15 Amp. aushalten können. Dementsprechend sind auch die Leuchteffekte viel stärker. Da aber die Kriminalistik auch mit solchen Fällen zu tun hat, wo man an Ort und Stelle die Fluoreszenzanalyse anwenden muß und wo kein Strom vorhanden ist, wie z. B. im Walde, in Kellern, alten Häusern usw., so ist es erwünscht, eine andere, nicht elektrische, aber ebenfalls an Ultraviolett reiche Lichtquelle benutzen zu können. Als solche kann die Magnesiumlampe von *Böhm* verwendet werden. Es sind verschiedene kleine und große Typen der sogenannten Magnesiumsonnen vorhanden. Selbstverständlich muß das Schutzgehäuse dementsprechend verändert werden.

2. Osram - Vita - Lux - Lampe.

Auch Metallfadenlampen können für diese Zwecke verwendet werden. Von den Metallfadenlampen kann ein gewisses Interesse die

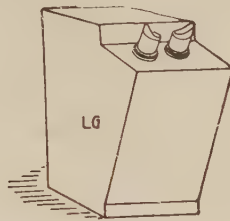


Fig. 1037. Dunkelkasten zu UVR.-Kleinmodell.

Osram - Vita - Lux - Lampe beanspruchen. Die Wolframdrähte, wenn sie auf genügend hohe Temperaturen gebracht werden, geben ein kontinuierliches Spektrum, das sich ins Ultraviolett bis etwa $270\text{ m}\mu$ erstreckt. Somit erzeugt diese Lampe auch das für die Physiologen und Mediziner so wichtige Strahlungsgebiet von 320 bis $280\text{ m}\mu$, das sogenannte „Dorn“-Strahlungsgebiet, das das Erythem erzeugt. Die Lampen werden von 300 bis 500 Watt gebaut und besitzen eine Brenndauer von etwa 300 Stunden. Natürlich können diese Lampen nicht mit dem starken Licht eines kräftigen Goerz-Beck-Kohlenbogen (UVR.-großes Modell) oder dem starken Lichte der Südsonne konkurrieren; sie können aber doch in Mangel der starken Lichtquellen für manche Fälle, wo eine relativ geringe Intensität dieses Strahlungsgebietes genügt, gebraucht werden. Diese Lampe hat aber auch ihre Vorzüge, indem sie ihrer Strahlenzusammensetzung nach eine kleine Sonne darstellt. In biologischen und medizinischen Laboratorien wird sie sicher ihren Eingang finden.

Obgleich die Osram-Vita-Lux-Lampe ultraviolette Strahlen nur bis $270\text{ m}\mu$ besitzt, d. h. viel weniger als die Uviolampe mit ihrer Strahlung bis $250\text{ m}\mu$ und die Quarzlampe bis $200\text{ m}\mu$ oder das Metallbogen- oder -funkenlicht, die Ultraviolett unter $200\text{ m}\mu$ besitzen, so hat sie doch eine große biologische Bedeutung, wie gesagt, aus dem einfachen Grunde, weil sie das für die Biologie so wichtige Gebiet der „Dornostrahlung“ von 320 bis $280\text{ m}\mu$ enthält. Da bei ihr die Intensität dieser Strahlung viel geringer ist, als z. B. bei der Quarzlampe und sich der der Sonnenstrahlung in den nördlichen Gegenden Deutschlands nähert, so ist ihre Wirkung eine viel mildere und kann deshalb ohne Gefahr für medizinische Zwecke benutzt werden. Mit Hilfe dieser Lampe kann man ebenfalls Rachitis und Tuberkulose heilen, bactericide Wirkung, Hämolyse, Umwandlung von Oxyhämoglobin in Metahämoglobin, Umwandlung von Ergosterin in Vitamin D, Erythembildung, verstärkten biochemischen Stoffwechselumsatz, Wundheilung, Schwächung der Infektionen und der Nervenkrankheiten usw. hervorrufen.

Als ein Indikator für diese Strahlung kann p-Phenylendiaminlösung dienen. Man tränkt Filterpapier mit dieser Lösung und stellt es der Wirkung des Lichtes aus. Ist ultraviolettes Licht vorhanden, so wird die Lösung bzw. der Papierstreifen blau.

Diese Lampe enthält auch eine große Menge von Wärmestrahlen, die ebenfalls für Heilzwecke benutzt oder, nach Wunsch mit Hilfe entsprechender Lichtfilter auch eliminiert werden können. Von der Firma *Köhler*, Leipzig, wird nach Angaben des Verfassers ein spezielles Gehäuse für diese Lampe gebaut, das einen metallischen paraboloidischen Spiegel darstellt und die Strahlen der Lampe nach einer Seite hin parallel richtet. Vorn an diesem Gehäuse sind Fassungen angebracht, die uns verschiedenen Lichtfilterglasscheiben einzustellen gestatten, so daß wir beliebige Teile des Spektrums, wie z. B. den ultraroten, ultravioletten, das *Dorno*-Gebiet usw., abfiltrieren können. Dieses Gehäuse ist auf einem entsprechenden soliden Stativ montiert, wo es mit Hilfe eines Kugelgelenkes in verschiedene Stellungen gebracht werden kann. Der einzige große Nachteil dieser Lampe ist ihre kurze Brenndauer von 300 Stunden, die daher kommt, daß die Lampe unter Überbelastung brennen muß, was ihre schnelle Abnutzung verursacht.

3. M a g n e s i u m l i c h t.

Ein sehr starkes ultraviolettes Licht ergibt auch das Magnesiumlicht. Von den Böhmerwerken (Berlin) (auch bei *Köhler*, Leipzig, zu haben) sind verschiedene Magnesiumlampen in den Handel gebracht worden, die ein längeres konstantes Brennen gestatten. Man kann dieses Licht mit Erfolg für Spektrophotographieren, zum

Photographieren der fluorescierenden Körper, weil dieses Licht ebenfalls stark die Fluorescenz erregt, und auch für visuelle Beobachtung der Fluorescenz im Notfall (Reisen usw.) benutzen.

Die starke Wirkung des Magnesiumlichtes beruht darauf, daß es im Ultraviolett die sehr intensive Liniengruppe 384, 383 $m\mu$ besitzt. Im sichtbaren Teil enthält es folgende relativ starke Liniengruppen: in Grün bei 517 $m\mu$ und schwache blaue Linien; im äußersten Ultraviolett von 245 bis 278 $m\mu$ besitzt eine linienreiche Gruppe, die auch relativ stark ist. Da aber die Linien im ersten Ultraviolett 383 $m\mu$ eine starke chemische, photographische und fluorescenz-erregende Wirkung besitzen, so ist die praktische Bedeutung dieser Lichtquelle ohne weiteres klar. Mit Hilfe der ultravioletten Glasfilter UG 1 und UG 2 und Ultraviolettschwarzglas von SOG kann man aus diesem Grund praktisch ein monochromatisches Licht im Ultraviolett von 383 $m\mu$ erhalten.

6. Fluoroskop (auch Luminoskop) für Sonnenlicht, Magnesiumlicht und anderes Licht.

Für die Fluorescenzversuche kann auch das Sonnenlicht oder Magnesiumlicht benutzt werden, weil es Strahlen bis zu 300 $m\mu$ im Ultraviolett enthält. Diese Ultraviolettgrenze tritt am stärksten in Sommermonaten hervor und besonders in südlichen und tropischen Gegenden. Auch Wärmestrahlen enthält die Sonne im Übermaß, so daß alle die oben beschriebenen Versuche mit Fluorescenz und Wärmeschattenphotographien auch mit dem Sonnenlicht ausgeführt werden können, falls man es vorher die entsprechenden Lichtfilter passieren läßt. Derartige Versuche sind von großer Wichtigkeit für botanische, biologische, zoologische, paläontologische, archeologische Exkursionen in den südlichen und tropischen Gegenden. Deshalb ist es erwünscht, auch eine entsprechende Apparatur zu besitzen, die einfach, handlich und transportabel ist. So ein Apparat, Fluoroskop oder auch Luminoskop genannt und vom Verfasser erbaut, besteht aus einem Kasten, innen mattschwarz, außen bronziert, der von einer der Sonne zugerichteten Seite einen Ultraviolettlichtfilter mit Irisblende (s. Fig. 1038) und von der anderen zwei Gucker mit Lupen enthält. Auf diese Weise kann man bei Tageslicht die durch Sonnenstrahlen erregte Fluorescenz der Gegenstände, die auf dem Boden des Kastens durch das von der Seite verschließbare Türchen eingelegt werden, sehr gut beobachten.

Falls man die luminiszierenden Gegenstände zu photographieren wünscht, so entfernt man die Gucker und bringt eine Vorrichtung an, die uns gestattet, einen photographischen Apparat lichtdicht anzubringen¹⁾.

¹⁾ Siehe Mitt. 80 d. Firma *Fr. Köhler*, Leipzig 1929.

Stellt man den ultraroten Filter ein, so bekommt man die Wärmestrahlen, mit deren Hilfe man auch die Wärmeschattenphotographien herstellen kann. Nur muß dann noch eine besondere Vorrichtung getroffen werden, damit man die Kassette bequem einschieben, öffnen und zumachen kann. Irgendwelche nähere Details der Konstruktion schon heute anzugeben, hat wenig Zweck, denn jeder reisende Forscher wird sicherlich seine speziellen Wünsche stellen. Erst mit der Zeit werden sich bestimmte allgemein gebräuchliche Typen von selbst herausbilden. Jedenfalls ist die Firma *F. Köhler*, Leipzig, bereit, derartige Apparate entsprechend spezielleren Wünschen zu bauen.

Das Photographieren der fluorescierenden Gegenstände hat sich von großem Nutzen zur Erkennung der Fossilien erwiesen. Dies beruht darauf, daß die Erden, in denen die Fossilien ein-

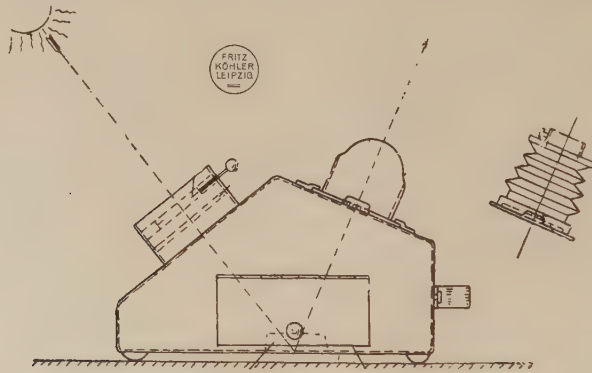


Fig. 1038. Luminoskop für Ultraviolett nach Plotnikow.

gebettet sind, andere Zusammensetzung besitzen als die Knochenreste der Fossilien und die letzteren fluorescieren meistens sehr stark. Wenn man darauf einen photographischen Apparat richtet und eine Aufnahme macht, so bekommt man deutlich die Fossilienkonturen, weil nur sie leuchten und auf die Platte einwirken. Selbstverständlich muß dafür gesorgt werden, daß das von der ganzen Oberfläche reflektierte ultraviolette Licht nicht in den Apparat kommt, sonst bekommt man einen starken Schleier. Dieses schädliche Licht kann man auf die einfache Weise leicht eliminieren, daß man vor dem Objektiv ein Filter aufstellt, das das reflektierte Ultraviolettlicht absorbiert und das sichtbare Fluoreszenzlicht in den Apparat durchläßt. Als dafür sehr geeignete Filter kann man Äsculinfilter empfehlen (siehe darüber Kapitel 2, Teil II). Man kann auch Gelbglasfilter oder Tartrazinfilter verwenden. In den Fig. 1039 und 1040 sind zwei Abbildungen von der Fossilie *Eryma fuciforis* Schloth., einer nur

in Jurazeit vorkommenden Form aus der Gruppe der mit Schreitfüßen versehenen, kriechenden Meereskrebse, aus dem lithographischen Kalk von Solnhofen angegeben. Die Fig. 1039 stellt

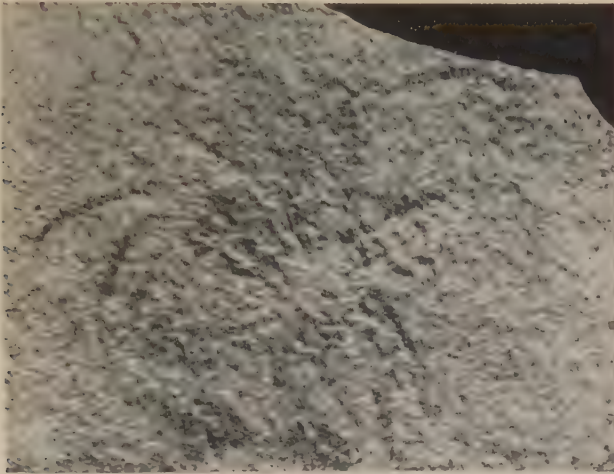


Fig. 1039. Aufnahme im Tageslicht.



Fig. 1040. Aufnahme im ultravioletten Licht.

Fig. 1039 und 1040. *Eryma fuciformis* Schloth, eine nur in Jurazeit vorkommende Form aus der Gruppe der mit Schreitfüßen versehenen, kriechenden Meereskrebse, aus lithographischem Kalk von *Solnhofen*.
(Nach *Seeger*.)

die Aufnahme bei Tageslicht und die Fig. 1040 beim ultravioletten Lichte dar. Die letzte Figur ist eine Abbildung des fluorescierenden

Krebsskelettes, das man auch mit dem Auge im gut verdunkelten Zimmer oder ein Luminoskop gut sehen kann.



Fig. 1041. Frauenbrustkrebs im Ultraviolettlicht photographiert.
Die latenten Krebsstellen leuchten als Punkte viel stärker als die mittlere Horn-
substanz.

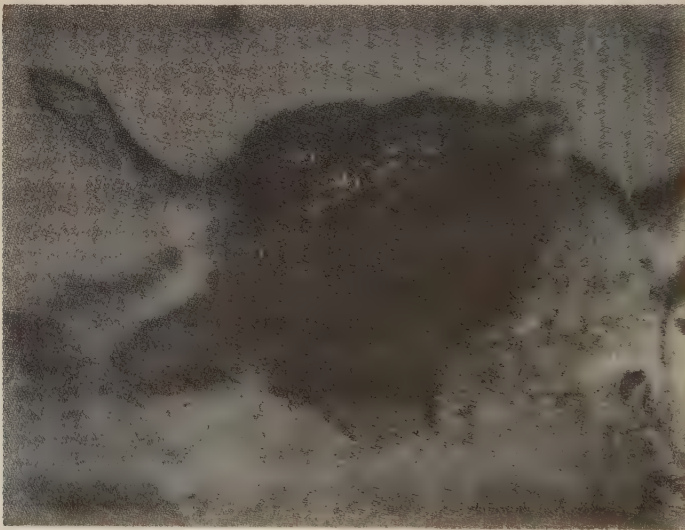


Fig. 1042. Inneres einer Maus, die mit Krebs infiziert und im Ultraviolett
photographiert wurde.
Die latenten Stellen leuchteten hell bläulichgrün.

Dieses eine Beispiel genügt, um die ganze Bedeutung dieser Methode für die Erforschung der Fossilien und ähnlichen Gebilde klarzulegen.

Weitere ähnliche Beispiele medizinischer und biologischer Art findet der Leser in dem schönen Buche von *Danckwortt* „Luminiscenzanalyse im ultravioletten Lichte“, Leipzig 1928, Akademische Verlagsgesellschaft.

Dasselbst sind auch zahlreiche Beispiele der fluorescierenden Substanzen und ihre technische Anwendung angegeben.

Zum Schlusse seien noch zwei Abbildungen (Fig. 1041, 1042) der Fluoreszenzphotographien von Krebs-Frauenbrust und mit Krebs infizierte Maus, die in meinem Institut von *Dr. J. Körbler* von der Chirurgischen Klinik aufgenommen wurden.

Statt des Sonnenlichtes kann man auch das im vorigen Kapitel beschriebene Magnesiumlicht (von *Böhm*), die Osram-Vita-Lux-Lampe oder Goerz-Beck-Kohlenbogenlicht verwenden.

7. Über Photographieren der leuchtenden Objekte und über die mytogenetische Strahlung.

In der Fig. 1043 ist eine photographische Aufnahme angegeben, die mit der Mikrobogenlampe (Goerzkohlen) in 80 cm Entfernung bei fünf Minuten Exposition erhalten ist. Vor der Camera war ein Gelbglasfilter von *Schott* aufgestellt worden. Wie aus dem Bilde zu ersehen ist, ergab das stärkste Leuchten die Äsculinlösung (große Flasche), das Uranylnitrat in Pulverform war schwächer, und das Leuchten der auf der Flasche sich befindenden Hand war am schwächsten. Das heißt, daß bei Aufnahmen der leuchtenden organischen Objekte ein viel stärkeres Licht oder eine viel längere Exposition bei kürzeren Entfernungen zu nehmen ist. Mit der Ultraviolettlampe (Osram-Vita-Lux-Lampe von 500 Watt) erhält man ein schwächeres Bild bei denselben Versuchsbedingungen. Fast ein ebenso helles Bild erhält man mit der *Böhmschen* Magnesiumtaschenlampe, falls man ein 270 cm langes Band abbrennen läßt, was einer Expositionsdauer von etwa 90 Sekunden entspricht. Daraus ist zu ersehen, daß von diesen drei Lichtquellen für Ultraviolett das Magnesiumlicht die stärkste Lichtquelle ist. Statt Goerzkohlen kann man auch Metallelektroden, wie Eisen, Kupfer, verwenden. Über ihre Handhabung siehe nächstes Kapitel.

Es sei zum Schluß noch auf Folgendes aufmerksam gemacht. Nach den letzten Untersuchungen soll die Mytosestrahlung im Gebiete von 400 bis 300 $m\mu$ liegen, d. h. gerade in dem Gebiete, das eine starke Fluorescenz erregt. Diese Strahlung ist ein Träger großer Energie von etwa 100.000 Cal. pro Grammoll gerechnet und kann nur durch großen Energieaufwand, wie starker elektrischer Strom, sehr hohe Temperatur, heftige chemische Reaktion, die wie z. B. beim Brennen des Magnesiums oder ähn-

licher Reaktionen auftritt. Zarte organische Reaktionen, bei denen es sich meistens um energiewache innere Umlagerungen, Molekelabbau, Kondensation, Polymerisation usw. handelt, können solche Energieeffekte nicht ergeben und dementsprechend auch keine ultraviolette Strahlen aussenden. Sie können aber die energiewache langwellige Wärmestrahlung oder rote und ultrarote Strahlung ergeben, die ebenfalls photochemisch wirken kann und die auch durch ultraviolettes Licht, als unsichtbare Fluoreszenzstrahlung hervorgerufen werden und sekundär photochemisch wirken kann. Es wäre erwünscht, dieses Problem der Zellenstrahlung vom photo-

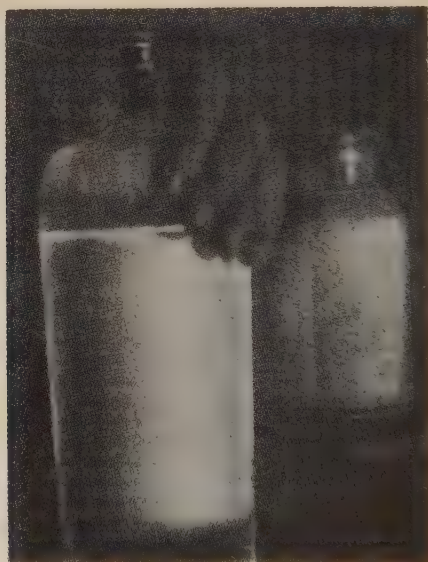


Fig. 1043. Äsculinlösung mit der Hand darauf und Uranylnitratpulver durch ultraviolettes Licht zur Fluoreszenz erregt und photographiert.

chemischen Standpunkte aus näher und einwandfreier zu untersuchen. Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß Tropfen eine minimale und maximale Größe haben können und daß bei Überschreitung der letzten sie sich von selbst in zwei Tropfen teilen, die bei weiterem Wachstum sich weiter teilen, d. h. sich vermehren können. Näheres darüber siehe *Rashevsky*, *Zeitschr. f. Physik*, **59**, 558 (1930).

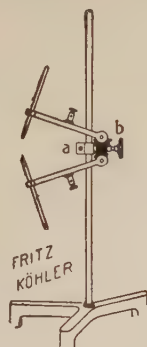
III. Metall- und Quecksilberbogenlicht.

1. Metallbogenlicht.

Ein sehr linienreiches Spektrum im Ultraviolett gibt das Bogenlicht, wenn man als Elektroden verschiedene, schwer schmelzbare Metalle nimmt, die im Dampfungszustande ein linienreiches

Spektrum geben. Als besonders geeignet für diesen Zweck haben sich die Metalle: Kupfer, Eisen, Silber, Silberlegierung, Wolfram, Tantal, Eisenrohr, das mit Oxyden von Eisen oder anderen Metallen gefüllt ist, erwiesen. Der Reichtum der Linien wird noch dadurch vergrößert, daß man die beiden Elektroden aus Kombinationen verschiedener Metalle, wie z. B. Eisen und Kupfer usw., nimmt. Das Metallbogenlicht kann nur unter Gleichstrom brennen. Bei Verwendung von Wechselstrom kühlen sich die Elektroden beim Wechseln der Stromrichtung so weit ab, daß der Bogen nicht weiter brennen kann. Der Strom darf auch nicht besonders stark sein. Je nach der Dicke der Elektroden, die von 3 bis 15 mm schwanken können, variiert auch der Strom von 4 bis etwa 15 Amp. Für die regulierbare Einstellung der Elektroden ist auch ein besonderes Stativ gebaut worden, das in der Fig. 1044 abgebildet ist. In der Fig. 1045

Fig. 1044.
Feinregulierbares Metall-
bogenstativ für schwache
Ströme.



ist ebenfalls ein fein regulierbares Stativ für Metallbogenlicht abgebildet, aber für stärkere Ströme bis 15 Amp. Dasselbe gestattet, den Bogen der Höhe und der Seite nach zu verstellen und zugleich mit Hilfe feinerer Schraubenbewegungen auch eine feinere Einstellung des Bogens, was für die spektrographischen Untersuchungen allerlei Art von Wichtigkeit ist. Es muß noch dazu ein fein regulierbarer Widerstand vorhanden sein. Denn nur bei bestimmten Stromstärken kann man ein ruhiges Brennen des Bogens erzielen. Löscht er zufällig aus, so kann er durch eine Gleitbewegung einer dreikantigen Feile wieder zum Brennen gebracht werden, ohne daß man die eingestellte und einregulierte Höhe und Elektrodenentfernung irgendwie ändert. Die Lichtintensität dieses Bogens ist nicht groß und Verwendung findet er, wie gesagt, hauptsächlich beim Photographieren der Spektre. Es ist auch ratsam, das Metallbogenlichtstativ in ein Schutzgehäuse zu stellen, das von einfacher Konstruktion sein kann. Dasselbe kann man auch selbst konstruieren aus dickem Karton, der an einem Holzrahmen befestigt ist. Von außen und auch von innen bestreicht man es mit Aluminiumbronze. Infolge

des großen Reichtums des Metallbogenlichtes an äußersten ultraviolett Strahlen wirkt dieses Licht auf die Augen sehr schädlich. Deshalb ist es ratsam, dieselben mit Brillen aus graugrünem Glas zu schützen (*Hallauer-Brillen*). In der Fig. 1046 sind diese Schutzbrillen in verschiedener Form abgebildet.

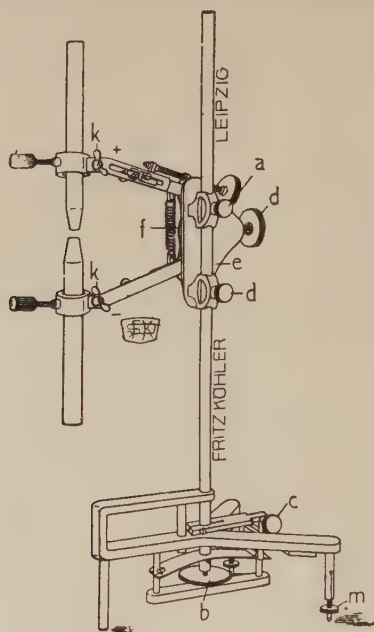


Fig. 1045. Feinregulierbares Metallbogenstativ für Ströme bis 15 Amp.

Ist sehr intensives Licht im äußersten Ultraviolett notwendig, so nimmt man Metallfunkenlicht von Al, Ag, Mg, Cd unter Wasser, das man mit Hilfe sehr starker Induktoren oder Influenzmaschinen erzeugt:



Fig. 1046. *Hallauer*-Schutzbrillen gegen Ultraviolett.

2. Quecksilberbogenlicht.

Diese Art von Lichtquellen basiert auf der Eigenschaft des stark verdünnten Quecksilberdampfes im Vakuum zu leuchten, falls durch ihn ein Gleichstrom hindurchgeht. Dabei wird das Linienspektrum des Quecksilbers ausgesandt. Die Intensität und die Zahl der Linien, besonders im Ultraviolett, ändert sich stark mit der Stromstärke. Da aber mit größerer Stromstärke

oder, richtiger gesagt, Stromdichte, auch eine stärkere Erhitzung des Quecksilberdampfes und auch des Lampenrohres erfolgt, so kann man nicht bei allen Stromdichten das Glas als Rohrmaterial verwenden, sondern man muß auch Quarz benutzen. Deshalb teilen sich die Quecksilberbogenlampen in zwei Typen: Glas- und Quarzlampen. Jede von diesen Typen hat seine Vorteile und Nachteile, die wir bei der weiteren detaillierten Beschreibung noch besonders hervorheben werden, und die zugleich uns auch zwingen, die beiden Typen zu besitzen. Gehen wir jetzt zur Beschreibung der beiden Lampentypen über.

1. Uviollampen.

Der am häufigsten benutzte Typus der Glasquecksilberlampe ist die Uviollampe (verkürzt aus Ultraviolettglaslampe), die aus dem für das Ultraviolett bis $250\text{ m}\mu$ durchlässigen Uviolglas konstruiert ist. Diese Lampe hat ganz dieselben Eigenschaften wie die aus gewöhnlichem Glas, nur mit dem Unterschiede, daß das gewöhnliche Glas nur bis etwa 330 oder $350\text{ m}\mu$ durchlässig ist. Da man niemals voraussehen kann, ob man auch den weiteren Spektralbereich im Ultraviolett benötigen wird, so ist es praktischer, im Besitze der Uviollampe zu sein, die nur ein wenig teurer als die Glaslampe ist. Diese Lampentypen, die von *Schott* in Jena in den Handel gebracht worden sind, haben eine längliche Röhrenform, wie aus der Fig. 1047 ersichtlich ist. Die Länge kann von 40 bis 100 cm variieren. Gewöhnlich benutzt man die 70 cm langen Lampen.

Der Durchmesser des Rohres beträgt etwa 2.5 bis 3.0 cm . Der untere negative Pol ist mit Quecksilber bedeckt, der obere besteht aus einem Kohlenprisma. Man muß streng darauf achten, daß die Pole richtig verbunden sind, denn sonst geht die Lampe sofort zugrunde. Die Pole bestimmt man mit den Phenolphthaleinpapier (das sogenannte Polreagenspapier), das man selbst anfertigen kann. Dazu nimmt man eine Natriumsulfatlösung und gibt ihr etwas alkoholische Phenolphthaleinlösung hinzu. In diese Mischung taucht man Filterpapier ein, läßt trocknen und schneidet dann in dünne Streifen. Vor dem Gebrauch macht man den Streifen mit destilliertem Wasser naß, legt ihn auf eine Glasplatte und drückt mit den beiden Polen in einer Entfernung von etwa 0.5 cm voneinander auf das Papier. Der Strom geht durch, elektrolisiert die Natriumsulfatlösung und zersetzt sie. An dem negativen Pol bildet sich Alkali, das das Phenolphthalein stark rot färbt, am positiven Pol bleibt die Lösung farblos.

Nachdem man die Verbindung vollzogen hat, schaltet man zunächst den Strom aus, kippt die Lampe so lange, bis das

Quecksilber von dem negativen zum positiven Pol übergeflossen ist, schaltet den Strom wieder ein, und kippt ziemlich rasch wieder die Lampe in die frühere vertikale Lage um. Während dieser Manipulation wird ein Moment entstehen, wo die beiden Pole durch den langen dünnen Quecksilberfaden kurzgeschlossen werden, dann reißt irgendwo der Quecksilberfaden wieder, es entsteht auf einen kurzen Moment ein Bogen, d. h. eine erhitzte

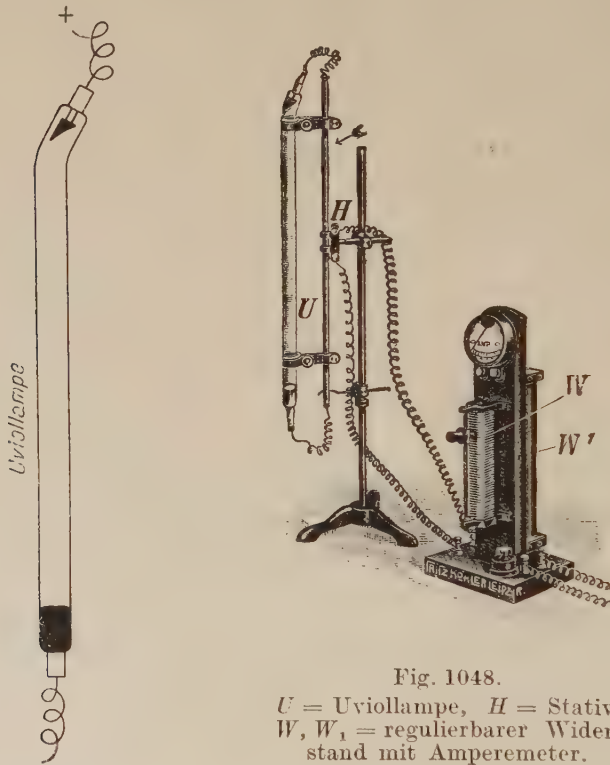


Fig. 1047.

Fig. 1048.

U = Uviollampe, H = Stativ,
 W, W_1 = regulierbarer Wider-
 stand mit Amperemeter.

und leuchtende Dampfwolke vom Quecksilber, die sich im evakuierten Rohr schnell ausbreitet, und dieser Anstoß genügt, um dem Strom den Durchfluß durch das ganze Rohr zu ermöglichen und das ganze Rohr zum Leuchten zu bringen. Die Stromstärke darf nicht zu stark sein, gewöhnlich beträgt sie 2.5 oder 3.0 Amp. Zum Regulieren des Stromes ist ein spezieller regulierbarer Widerstand mit einer Induktionsspule zur Abschwächung der etwaigen Stromstöße und ein Kippstativ vom Verfasser gebaut; diese Apparatenzusammensetzung ist in der Fig. 1048 abgebildet. Löscht die Lampe zufällig aus, so darf das Anzünden nicht sofort erfolgen, weil das untere kalte Quecksilber das beim positiven Pol erhitzte

Rohr zum Springen bringen kann. Man wartet zwei bis drei Minuten ab, bis das Rohrende sich wieder abgekühlt hat.

Die obere Hälfte der Lampe gibt ein konstantes Licht der ganzen Länge nach; dann beginnt langsam die Intensität in der Richtung zu dem negativen Pol zu fallen, wo sie fast auf Null sinkt. Daraus geht hervor, daß für die quantitativen Untersuchungen die obere Hälfte der Lampe benutzt werden muß und die Reaktionsgefäße können die Länge haben, die dieser oberen Hälfte entspricht. Sorgt man für konstante Spannung im Netz und hält die Amperage ebenfalls konstant, so verändert eine gute Lampe auch mit der Zeit von etwa 1000 Stunden ihre Intensität praktisch nicht. Nur ist diese Lampe gegen kalten Luftzug sehr empfindlich. Sie gibt sofort auf dem Rohr einen feinen Quecksilberniederschlag, der ziemlich lange anhalten und die Lichtintensität merklich abschwächen kann. Deshalb muß das Zimmer, in dem mit dieser Lampe gearbeitet wird, eine genügend konstante Temperatur von etwa 20 bis 25° haben und gegen kalten Luftzug geschützt werden. Das Lampenrohr erhitzt sich sehr wenig und kann mit der Hand angefaßt werden.

Die Lichtintensität beträgt je nach der Länge des Rohres etwa 400 bis 800 Kerzen. (Über die Verteilung der Intensitäten bei verschiedenen Linien siehe das Kapitel 2 c; über das volle Quecksilberspektrum siehe Tabelle 59 und über die entsprechenden Lichtfilter, mit deren Hilfe man die Hauptlinien monochromatisch isolieren kann, siehe das Kapitel 2 e, Tabelle 3.)

Die Uviollampe wäre eine ideale Lichtquelle für die wissenschaftlichen quantitativen Untersuchungen, wenn sie nur viel lichtstärker wäre. Denn von diesen paar hundert Kerzen fällt auf jede Linie nur ein geringer Teil und der ist für die meisten photochemischen Reaktionen zu lichtschwach, um die eigentlichen Lichtprozesse gegenüber den Dunkelprozessen stark hervortreten zu lassen. Die Lichtquelle hat aber viele Vorzüge, nämlich: sie gibt praktisch keine Wärmestrahlen, gibt ein konstantes Licht, das auch der Länge nach konstant ist, was uns ermöglicht, mit größeren Reaktionsgefäßen, d. h. mit größeren Reaktionsmengen, zu arbeiten, ein Vorteil von großer Bedeutung bei praktischen quantitativen Untersuchungen. Weitere Vorzüge sind, leichte Handhabung, leichte Regulierbarkeit, relative Billigkeit und kleiner Stromverbrauch, leichte Herstellung des monochromatischen Lichtes. Da das Quecksilberleuchten hier keine Temperaturstrahlung, sondern Elektroluminiscenzstrahlung ist, so erwärmt sich das Lampenrohr, wie wir gesehen haben, fast gar nicht. Deshalb können wir die Reaktionsgefäße ganz nahe an das Lampenrohr bringen und dadurch die Lichtintensität fast ungeschwächt voll ausnutzen. Die größte Ausnutzung erfolgt in dem Fall, wo

das Reaktionsgefäß einen Doppelzylinder darstellt, in dessen Mitte sich die Uviollampe befindet. Das alles macht diese Lichtquelle in jedem Lichtforschungsinstitut unentbehrlich.

Einen bedeutenden Nachteil hat sie und das ist das Fehlen der äußersten ultravioletten Strahlen von $250\text{ m}\mu$ angefangen. Diese Strahlen werden von Uviolglas nicht durchgelassen und sind bei dieser Stromdichte auch überhaupt sehr lichtschwach. Für diese Fälle dient dann die Quarzlampe, zu deren Beschreibung wir jetzt übergehen.

2. Quarzlampe n.

Die Quarzlampen sind nach demselben Prinzip gebaut wie die Uviollampen, nur daß infolge der schwereren Bearbeitung des Quarzes nicht solche schöne und lange Röhren daraus gemacht werden können. Bei diesen Lampen müssen die beiden Pole aus Quecksilber sein, weil hier eine viel größere Stromdichte verwendet wird und die Pole erhitzen sich dabei sehr stark und eine Kohlen- oder Metallelektrode würde sofort zugrunde gehen. Die ersten Lampenkonstruktionen waren mit horizontaler Brennstellung; erst in der letzten Zeit hat man gelernt, auch vertikalbrennende Lampen zu konstruieren und damit nähern sie sich immer mehr den Uviollampen. Es ist zu hoffen, daß wir in der nächsten Zeit im Besitze der Quarzlampen sein werden, die ebensolche Länge und vollständig glattes Rohr wie die Uviollampen haben werden. Dann wäre das Ideal einer Quarzlampe erreicht und zu den Vorteilen der Uviollampe hätten sie noch die spezifischen Vorzüge der Quarzlampe, nämlich der viel größeren Lichtintensität und daß man auch mit dem äußersten Ultraviolett bis $185\text{ m}\mu$ (Quarzdurchlässigkeitsgrenze) streng quantitative Untersuchungen führen könnte. Bisher ist dieses Ideal noch bei weitem nicht erreicht. Gehen wir nun zur detaillierten Beschreibung verschiedener Konstruktionstypen der Quarzlampen über.

a) Quarzlampe mit horizontaler Brennstellung.

Die Konstruktionsform ist aus der Fig. 1049 deutlich ersichtlich. Die beiden Pole sind mit Quecksilber bedeckt. Um die zu starke Erhitzung der beiden Pole abzuschwächen, sind die Rohrenden noch mit schwarzen Metallflügeln versehen, die viel zur Abkühlung der beiden Pole beitragen. Es ist weiter ratsam, die Lampe noch mit einem Ventilator zu kühlen. Das Rohr bei dem negativen Pol besitzt eine Verengung, bei dem positiven ist es etwas weiter. Der positive Pol muß etwa 5° niedriger stehen als der negative Pol. Auch hier muß sehr darauf geachtet werden, daß die Pole richtig verbunden sind und man muß vorher mit dem Polreagens-

papier (die Beschreibung siehe im vorigen Kapitel) die Richtigkeit der Schaltung prüfen. Bei der Zündung verfährt man hier umgekehrt, indem zuerst durch Hebung des positiven Pols das Quecksilber zu dem negativen übergeführt wird, dann wird der Strom eingeschaltet und man läßt das Quecksilber wieder zurückfließen. Es entsteht wieder ein Bogen und Selbstzündung. Bei dieser Manipulation darf der positive Pol nicht ganz von Quecksilber entblößt werden, denn sonst entsteht ein Bogen zwischen dem eingeschmolzenen Platinzuleitungsdraht und dem Quecksilberfaden und die Lampe geht zugrunde, d. h. es muß stets darauf geachtet werden, daß die beiden Pole der Platinzuleitungsdrähte immer mit „Quecksilber bedeckt bleiben“.

„Vor jeder Zündung muß das Lampenrohr sorgfältig mit Alkohol von jedem Staub gereinigt werden.“ Das macht man auf die Weise, daß

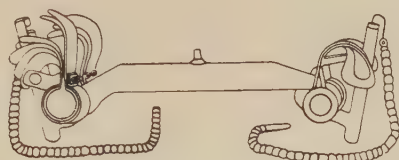


Fig. 1049. Quarzlampe.

man mit einem Lappen, der keine Faser hinterläßt und der mit Alkohol benetzt worden ist, das Lampenrohr sorgfältig abwischt und dadurch von jedem Staub befreit. Tut man das nicht, so wird dieser Staub an der Oberfläche verkohlt und die Lampe wird dunkel und für das äußerste Ultraviolett undurchlässig, d. h. verliert ihren Wert.

Bei zu starker Überlastung der Lampe wird sie mit der Zeit milchig trübe; infolge der hohen Temperatur und der photochemischen Strahlenwirkung des äußersten Ultraviolett erfolgt eine Veränderung im Quarz selbst und er wird wieder undurchlässig für das Ultraviolett, d. h. die Lampe wird wieder unbrauchbar.

Bei sorgfältiger Behandlung besitzt die Lampe eine, fast kann man sagen, unbegrenzte Brenndauer, ohne an ihrer Intensität etwas einzubüßen. Am besten arbeitet man mit einer Stromstärke von etwa 4 bis 5 Amp. Auch für diese Lampen sind spezielle Regulierwiderstände konstruiert worden; nur ist hier die Induktionspule nicht notwendig, da die Lampe nicht so empfindlich gegen Stromstöße wie die Uviolampe ist. Bei Konstanthaltung der Spannung, der Stromstärke und der kühlenden konstanten Luftströmung gibt die Lampe eine konstante Intensität. Von der

Firma *Heräus* in Hanau werden Lampen von 7 und 14 cm Länge bei etwa 1 bis 1.5 cm Breite gebaut, die für 110 bzw. 220 Volt Netzspannung angepaßt sind. Entsprechend gebaut sind auch die Regulierwiderstände, die etwa 40 Ohm besitzen. Vor der Zündung stellt man die Kurbel etwa auf 15 Ohm. Nach der Zündung ändert man den Widerstand, bis man 4 bis 5 Amp. bekommt. Die Metallflügel der Lampe können nach Wunsch kurz gemacht werden, und dann ist es möglich, auf die Lampe doppelwandige Quarz-zylindergefäße aufzusetzen, was für manche Untersuchungen von Wichtigkeit ist. Die Temperatur im Innern der Lampe beträgt normal etwa 900° bei 4 Amp. bei 42 Volt Polspannung. Je stärker der Strom und die Spannung sind, desto höher ist auch die Temperatur, die bis 1700° steigen kann. Bei diesen hohen Belastungen geht die Lampe leicht zugrunde infolge der Verschlechterung von Vakuum, Trübung des Quarzes, Hineindiffundieren fremder Gase durch den Quarz aus der Atmosphäre, wie He, H₂, die bei erhöhter Temperatur ziemlich leicht durch den Quarz durchgehen. Das Erweichen von Quarz beginnt schon bei 1500° und bei etwa 1780° liegt sein Schmelzpunkt. Bei derart hohen Belastungen muß die Lampe stark gekühlt werden.

Die äußersten ultravioletten Strahlen werden von Sauerstoff absorbiert und verwandeln ihn in Ozon, der beim Einatmen starke Kopfschmerzen, ja sogar Erbrechen hervorruft. Deshalb ist es ratsam, die Lampe in ein Digestor aufzustellen. Dieselben äußersten ultravioletten Strahlen wirken sehr schädlich auf die Augen und entzünden die Haut. Im Auge rufen sie Koagulierung der klaren kolloidalen Lösung hervor, wodurch eine Trübung, d. h. Erblindung entsteht. Auch wenn die Augen mit Brillen geschützt sind, aber die Haut im Gesicht, auf der Stirn und rund um die Augen durch die Strahlen entzündet ist, so kann man heftige Schmerzen in den Augen bekommen, die zwei bis drei Tage dauern und starkes Tränen hervorrufen. Das beste Mittel ist, mit physiologischer Salzlösung die Augen zu waschen. Um allen diesen schädlichen Wirkungen vorzubeugen, genügt es, die Lampe durch ein einfaches dickes Fensterglas zu beobachten, das die äußersten ultravioletten Strahlen ganz absorbiert. Da aber das Licht der Quarzlampe sehr stark ist, etwa 4000 Kerzen beträgt, und auf die Augen blendend wirkt, so ist es zweckmäßig, die Lampe durch gefärbte Gläser (am besten graugrünes Glas) zu betrachten. Am allerzweckmäßigsten ist, die Glasscheiben im Digestor, wo die Lampe montiert ist, aus diesem gefärbten Glas zu nehmen. Dann kann man ohne jede Gefahr den Verlauf der Belichtungsprozesse mit dem unbewaffneten Auge verfolgen und man ist zugleich auch gegen schädliche Ozonwirkung geschützt. Ist keine Möglichkeit vorhanden, im Digestor zu arbeiten, so bewaffnet man die Augen

mit graugrünen Autobrillen und hält vor dem Gesicht noch eine Fensterglasscheibe zum Schutz des Gesichtes gegen die Strahlenwirkung; das Zimmer muß öfters gut gelüftet werden. Sehr empfehlenswert sind für den Augenschutz die graugrünen *Hallauer-*

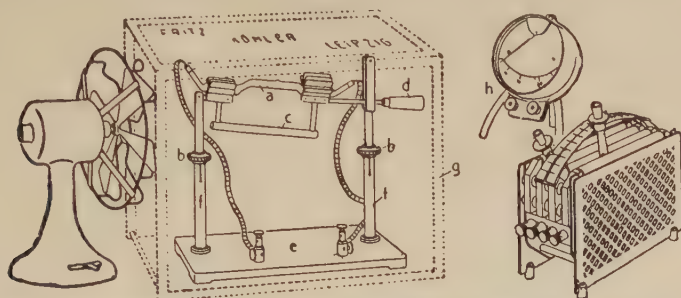


Fig. 1050. Quarzlampe *a* mit kurzen Flügeln in einem Glasschrank *g*, samt Ventilator, Widerstand und Amperemeter.

Brillen und auch die Schutzgarnitur von *Müller* (Hamburg), die gegen schädliche Wirkung der Röntgenstrahlen ihre Verwendung finden.

Bei optischen Untersuchungen bedeckt man die Lampe samt Ventilator mit einem Holz-, Metall- oder Kartonkasten und

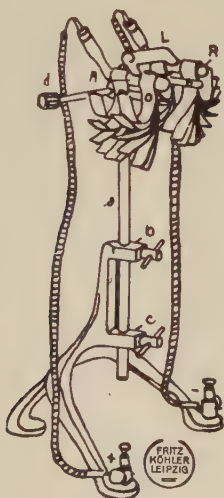


Fig. 1051.
Quarzlampe, normale
Form auf Stativ, in der
Höhe verstellbar.

läßt nur vorn eine kleine Öffnung zum Austritt der Strahlen zum optischen Instrument.

Über das Spektrum der Quarzlampe siehe Tabelle 59 und über die Lichtfilter zur Herstellung des monochromatischen Lichtes siehe Tabelle 3.

Die in der Fig. 1050 abgebildete Lampe hat kurze Metallflügel, damit man auf die Lampe verschiedene Quarzzylinder-

gefäße aufsetzen kann. Das ist eine spezielle Konstruktion. Meistens benutzt man die billigeren Lampen mit großen Metallflügel, wie in der Fig. 1051 die Lampe samt Stativ abgebildet ist.

b) Quarzlampe mit vertikaler Brennstellung.

Die vertikale Form der Quarzlampe, die ebenfalls von *Heräus* in Hanau in den Handel gebracht worden ist, besitzt die in der

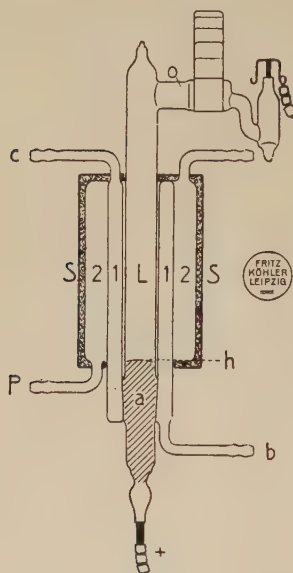


Fig. 1052. Vertikale Quarzlampe.
L = das Leuchtrohr; 1 = Kühlgefäß;
 2 = Reaktionsgefäß.

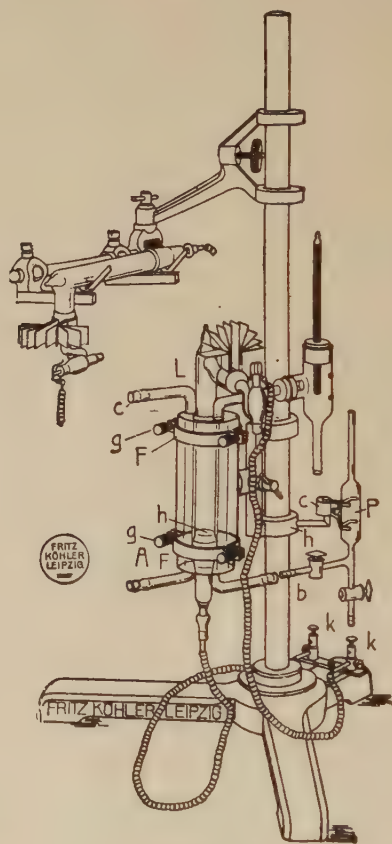


Fig. 1053. Quarzlichtthermostat nach
Plotnikow.

Fig. 1053.

Fig. 1052 angegebene Form. Hier ist umgekehrt der obere Pol der negative und der untere der positive. Deshalb erfolgt auch die Zündung in umgekehrter Weise, indem man die Lampe zuerst horizontal stellt, das Quecksilber im Reservoir an der negativen Elektrode ansammelt und dann langsam wieder in die vertikale Stellung bringt. Dabei entsteht wiederum ein Kurzschluß und ein Bogen, der das ganze Rohr zum Leuchten bringt.

Das Leuchtrohr hat etwa 2 cm Durchmesser, ist sehr gleichmäßig gezogen, so daß es ein äußerliches Aussehen eines gewöhn-

lichen, gut geblasenen Glasrohres besitzt. Die Länge des Leuchtrohres selbst, ohne Quecksilberraum, ist 20 *cm*, so daß es schon der kleinsten Uviollampe von 40 *cm* sich stark nähert. Diese Lampe brennt ruhig und konstant, falls man für konstante Spannung und Stromstärke und Kühlung sorgt. Die Spannung an den Elektrodenpolen ist hier etwa 50 Volt, dementsprechend müssen hier auch andere regulierbare Vorschaltwiderstände, sowohl für 110 wie auch für 220 Volt Netzspannung, wie bei den gewöhnlichen Quarzlampen oder Uviollampen sein. Die obere negative Winkelelektrode wird mit den Metallflügeln gekühlt. Die untere positive, die sich noch stärker erhitzt, muß auch stärker gekühlt werden. Das erreicht man auf die Weise, daß man einen kleinen Quarzzylinder auf den unteren Teil des Rohres *a*, das mit Quecksilber bedeckt ist, aufsetzt und durch ihn Wasser durchlaufen läßt. Diese Methode der Kühlung wird nur in den Fällen benutzt, wo man eine frei brennende Lampe braucht. Selbstverständlich muß die Lampe noch mit einem Elektroventilator gekühlt werden. Gewöhnlich wird sie für photochemische Zwecke benutzt, wo es sich um gleichmäßige und konstante Belichtung des Reaktionsgemisches handelt. Dann wird diese Lampe in einen Doppeltquarzzylinder eingesteckt, wie es in der schematischen Zeichnung Fig. 1052 zu sehen ist. Der untere Teil ist angeschliffen, so daß die Lampe darin fest vertikal steht. Der innere Mantelzylinder *1* wird zum Durchfluß des destillierten Wassers benutzt und dient zur konstanten Temperierung des Reaktionsgemisches und zugleich auch zur Kühlung der unteren positiven Elektrode.

In dem äußeren Zylinder befindet sich das zu untersuchende Reaktionsgemisch. Die äußere Oberfläche von ihm wird noch mit Filz und Aluminiumblech *S* gegen äußere Temperatureinwirkungen geschützt. Da das Reaktionsgemisch auf diese Weise sich in Entfernung von 1 *cm* von der leuchtenden Oberfläche der Lampe sich befindet, so ist der Lichtintensitätseffekt bei dieser Versuchsanordnung sehr stark und gleichzeitig wird fast die ganze Leuchtkraft ausgenutzt.

Weiter mußte dafür gesorgt werden, daß die ganze Apparatur auf ein bequemes Stativ gebracht wird. In der Fig. 1053 ist die volle Anordnung, die vom Verfasser ausgearbeitet worden ist und den Namen Quarzlichtthermostat trägt, abgebildet. (Über die Lichtthermostate siehe Kapitel V.)

Wie aus dem Bilde zu ersehen ist, ist das Quarzdoppelgefäß auch mittels einer Fassung fest an dem soliden schweren Metallstativ befestigt. Die Lampe liegt vor der Benutzung horizontal auf zwei Gabeln. Am Fuße des Stativs können Amperemeter und Voltmeter angebracht werden. Man schaltet den Strom ein, nimmt die Lampe mit den Händen an beiden Enden und hebt ein wenig den

negativen Winkelpol, so daß das Quecksilber nach unten zu fließen beginnt und dabei das Rohr zum Leuchten bringt; wie das geschehen ist, gibt man schnell die Lampe in die vertikale Stellung und stellt sie schnell in das Quarzgefäß ein, durch das schon das Wasser durchfließt. Bei einiger Übung erfordert diese Manipulation weniger als eine Minute Zeit und der Moment des Einstellens der Lampe in das Gefäß wird als Anfang der Belichtung des Reaktionsgemisches betrachtet.

Beim Kurzschluß des Quecksilberfadens darf der Strom nicht mehr als 8 Amp. betragen; die normale Stromstärke beim Brennen ist etwa 5 bis 6 Amp. Man muß sehr darauf achten, daß das Quecksilber aus dem oberen Reservoir nicht zu viel nach unten überdestilliert und daß die Platinzuleitungsdrähte nicht entblößt werden, denn sonst geht die Lampe sofort zugrunde¹⁾.

Als Durchflußflüssigkeit muß reines destilliertes Wasser genommen werden, das man aus einem großen Reservoir zufließen läßt. Das destillierte Wasser besitzt ungefähr dieselbe Durchlässigkeit im Ultraviolett wie Quarz; deshalb kann es auch benutzt werden, ohne daß man Gefahr läuft, das äußerste Ultraviolett abzuschwächen. Da die Entfernung zwischen dem Leuchtrohr und dem Mantelgefäß sehr klein ist, so ist auch die Ultraviolett absorbierende Sauerstoffschicht ebenfalls sehr klein und schwächt deshalb das äußerste Ultraviolett nur sehr wenig ab. Das Quarzlampe Rohr muß auf übliche Weise vor dem Versuch mit Alkohol gereinigt werden.

In der letzten Zeit ist von *Heräus* noch eine Quarzlampeform in den Handel gebracht worden, die in vertikaler und horizontaler Lage brennen kann. Außerdem ist das Rohr an der Anodenseite beim Knick etwas verlängert und mit einer planparalleler Quarzplatte verschlossen. Diese Form gestattet das Licht in der Richtung der Längsachse („end-on“) zu beobachten oder das Licht austreten zu lassen. Man bekommt dann intensiveres Licht, das wir parallel oder konzentriert verwenden können. Diese Form ist besonders für spektrographische, photometrische, photochemische und Raman-spektra-Untersuchungen geeignet, worüber an entsprechenden Stellen hingewiesen wird.

c) Die spektrale Intensitätsverteilung bei den Quarzlampen.

Bei quantitativen Arbeiten muß man die Energie des einwirkenden Lichtes in absolutem Maße, sei es Calorien oder Erg, kennen. Es ist ratsam, daß man jede Lichtquelle, die man zur Verfügung hat und die für quantitative Messungen verwendet wird, selbst energetisch ausmißt. Dazu stehen uns heutzutage

¹⁾ Über die Methode der quantitativen Messungen mit diesem Apparat, siehe Plotnikow: Zeitschr. f. wiss. Photogr. 21. 117 (1922).

eine Reihe von Meßmethoden zur Verfügung, die weiter unten kurz besprochen werden. Man kann auf zweierlei Art verfahren. Entweder mißt man zuerst die ganze Energie der Lichtquelle und dann bestimmt man die Verteilung der Intensität in den verschiedenen Spektralgebieten und berechnet daraus den Teil der gesamten Energie, der jeder Linie oder jedem Spektralgebiet zukommt, oder man mißt jede Linie gesondert aus. Diese Energieverteilung und auch ihre absolute Größe sind von der Lampenform, Spannung, Stromstärke, Durchlässigkeit des Materials usw. abhängig; deshalb kann man nicht die Messungen, die bei einer Lampe gemacht worden sind, so ohne weiteres auf andere überführen und man muß deshalb, wie gesagt, seine Lichtquelle selber ausmessen. Fremde Messungen können nur zur ersten Orientierung dienen. Nehmen wir als Beispiel die spektrale Lichtintensitätsverteilung bei der Quarzlampe und vergleichen wir eine der ältesten Messungen mit einer jüngsten. Da treten sofort kraß die Unterschiede auf. In der Tabelle 2 sind die Resultate dieser Messungen anschaulichkeitshalber in Prozentsen umgerechnet und dabei stark abgerundet.

In diesem Zeitintervall von etwa 20 Jahren sind noch viele andere Messungen gemacht worden, die ähnliche Unstimmigkeiten ergeben.

TABELLE 2.

Spektrallinien in $m\mu$	Die Intensitätsverteilung nach <i>Ladenburg</i> ¹⁾ . Spannung 85 Volt und 2 Amp.	Die Verteilung nach <i>Coblentz</i> ²⁾ u. a. Spannung 80 Volt und 4 Amp.
579 (gelb)	100 %	100 %
546 (grün)	150 %	67 %
492 (blaugrün). . .	4 %	—
436 (blau).	38 %	45 %
406 (violett) . . .	20 %	30 %
366 (ultraviolett) .	70 %	94 %
334 („) .	—	8 %
313 („) .	49 %	50 %
305 („) .	—	33 %
280 („) .	—	8 %
265 („) .	—	10 %
254 („) .	8 %	7 %
248 („) .	—	3.2 %

¹⁾ *E. Ladenburg*: Phys. Zeitschr. 525 (1904).

²⁾ *W. Coblentz, M. Ducas und C. Hughes*: Sc. pap. B. of Standards. Nr. 539. 21. 535 (1926); *W. Coblentz und H. Fulton*: Ibid. Nr. 495 19. 641 (1924).

d) Über Quarzgefäße.

Heutzutage ist die Bearbeitung des Quarzes derart vorgeschritten, daß man jede beliebige Form von Gefäßen, Kolben, Eprouvetten, Röhren usw. aus durchsichtigem Quarz herstellen kann, falls sie nicht allzu große Dimensionen besitzen. Ebenso kann man auch planparallele Platten verschiedener Dicke und Größe haben. Unter gewissen Umständen kann man auch geschliffene Teile, sagen wir zwei Röhren, aus Glas und Quarz ziemlich dicht miteinander verbinden und falls während des Versuches in diesem Verbindungsteil keine Temperaturveränderungen erfolgen, so bleibt diese Verbindung während des Versuches dicht. Zu diesem Mittel zu greifen ist man aus dem Grunde gezwungen, weil die Quarzapparatur noch sehr teuer ist und deshalb verwendet man diese nur an den Teilen der ganzen Versuchsanordnung, wo es sich um Belichtung oder starker Erhitzung handelt. Auch die Reaktionsgefäße für die vertikale Quarzlampeform kann man nach Belieben variieren. Die Temperaturbeständigkeit des Quarzes ist bekannt. Nur einen Nachteil besitzt Quarz und das ist seine leichte Brechbarkeit und deshalb muß man mit diesen Gefäßen aus Quarz besonders vorsichtig manipulieren.

e) Monochromatische Isolierung der Quecksilberlinien.

Zur monochromatischen Isolierung der verschiedenen Quecksilberlinien können wir uns der im Teil II beschriebenen Glaslichtfilter von *Schott* oder der *Sendlinger Optischen Glaswerke* bedienen. Manche von ihnen sind so gut, daß man sie direkt benutzen kann, bei anderen wiederum muß man Kombinationen verwenden.

In der Tabelle 3 auf S. 1701 sind die entsprechenden Filter oder Filterkombinationen zusammengestellt.

Man kann auch beliebige andere Flüssigkeits- oder Gelatinefilter anwenden. Es gibt auch viele Rezepte zu ihrer Herstellung, von verschiedenen Forschern angegeben. Es ist aber ratsam, derartige Filter stets selbst zusammenzustellen und auch unbedingt selbst quantitativ auszumessen. Die Methoden der Herstellung sind im II. Teil und die Methoden der Ausmessung und Berechnung im III. Teil beschrieben worden. Dies ist aus dem Grunde erforderlich, weil die Farbstoffe von verschiedenen Firmen, auch von derselben Firma, aber von verschiedener Lieferungszeit oft stark variierende Lichtabsorptionsverhältnisse ergeben. Deshalb sind die Angaben der Forscher nur zur ersten Orientierung, aber nicht für quantitative Herstellung der Filter ohne Nachprüfung zu verwenden.

TABELLE 3.

Wellenlängen	Lichtfilter
Gelbe Linie 579 $m\mu$.	Orangefilter OG. 2, 2 mm (s. Tab. 25, Fig. 1104), läßt nur diese Linie durch
Grüne Linie 546 $m\mu$	Grüner Filter VG. 1, 2 mm (s. Tab. 36, Fig. 1116), kombiniert mit dem Didymglas BG. 11, 8 mm (s. Tab. 50, Fig. 1136)
Blaue Linie 436 $m\mu$	Blauviolettglas von SOG. (s. Tab. 38, Fig. 1119) mit entsprechend starkem Äsculingelatinefilter oder auch mit dem Gelbglass GG. 3, 2 mm (s. Tab. 35, Fig. 1119) (s. w. u.)
Violette Linien 405 und 408 $m\mu$. . .	Wir besitzen kein gutes Glas- oder Gelatinefilter (s. w. u.)
Ultraviolette Linie 366 $m\mu$	Das UV.-Schwarzglas von SOG. (s. Tabelle 7, Fig. 1085) von 2 mm, noch besser von 4 mm Dicke. Das letztere läßt kein Violett und Rot durch. Man kann auch UG. 1, 2 mm und UG. 2, 2 mm, (s. Tab. 8 und 9, Fig. 1086 bis 1088) benutzen. Sie lassen aber etwas Violett und Rot durch.

Mit der oben angegebenen Filterkombination für die Isolierung der grünen Linie 546 $m\mu$ erreicht man keine volle Trennung der gelben von der grünen Linie. Es wird etwa 4·5% vom gelben Lichte durchgelassen. Um diesen Rest noch zu eliminieren, muß man noch ein Gelatinefilter von Smaragdgrün dieser Kombination zugeben. Bei gewissen Konzentrationen von diesem Farbstoff kann die gelbe Linie ganz zum Verschwinden gebracht werden; die grüne Linie wird dabei etwas abgeschwächt, aber nicht unter 50% ihrer Durchlässigkeit.

Zur Isolierung der blauen Linie 436 $m\mu$ sei noch bemerkt, daß der GG 3-Filter ein wenig Ultraviolett durchläßt. In den Fällen, wo diese kleine Menge von Ultraviolett schädlich wirken kann, wie z. B. bei Fluoreszenzversuchen, sind die Äsculinfilter vorzuziehen.

Da in dieser Tabelle 3 der monochromatische Lichtfilter für das Quecksilberbogenlicht nur ein Filter aus Glas fehlt, nämlich der für die violetten Linien 405 und 408 $m\mu$, so sei hier bei dieser Gelegenheit auf ein flüssiges Filter, die Permanganatlösung, aufmerksam

gemacht. Zur Charakterisierung dieser Substanz zeigt Fig. 1054 ihr Lichtabsorptionsdiagramm.

Wie aus dem Photogramm (Fig. 1054) zu ersehen ist, besitzt das Permanganat ein schmales Durchlässigkeitsgebiet von 410 bis 430 $m\mu$, gerade das Gebiet, in dem im Quecksilberbogenspektrum keine Linien vorhanden sind. Für weißes Licht, Metallbogenlicht von Eisen (breite Liniengruppe bei 427 $m\mu$), von Kupfer (schmale Liniengruppe bei 428 $m\mu$), von Silber (eine starke Linie 421 $m\mu$), von Quecksilber-Rubidiumamalgam (zwei starke Linien 422, 420 $m\mu$) stellt Permanganat einen idealen Lichtfilter dar. Bei gewissen Konzentrationen von $KMnO_4$ werden auch die violetten Linien 405, 408 $m\mu$ und die blaue 436 $m\mu$ vom Quecksilberspektrum stark abgeschwächt, durchgelassen. Die Lichtabsorption bei diesen Wellenlängen ungefähr gleich; am stärksten ist sie bei 408 $m\mu$, dann folgt 405 und 436 $m\mu$, so daß eine quantitative Isolierung von Violett hier nicht durchführbar ist. Ebenso fehlen uns die Filter für die Linien 313, 254 $m\mu$ und anderer in Ultraviolett vollkommen. Zur Isolierung der letzten 254- $m\mu$ -Linie könnte man im Notfall einen Gasfilter, bestehend aus der Mischung von Brom und Chlor, verwenden (siehe darüber Kapitel I, 5, Teil II).

IV. Sonnenlicht und seine Energie.

Das Sonnenlicht ist zwar wegen seiner Inkonstanz für quantitative Versuche sehr wenig geeignet, ist aber für unser praktisches Leben von ausschlaggebender Bedeutung und alles zielt darauf, sowohl in der Agrikultur, wie auch in der Lichttherapie oder der technischen Photochemie diese kostenlose und reiche Energiequelle möglichst voll auszunutzen. Deshalb müssen wir mit seinen Haupteigenschaften uns vertraut machen. Das erste, was uns interessiert, ist sein Spektralbereich. Im langwelligen Gebiet erstreckt es sich fast bis zum Ende der Wärmestrahlen, im Ultraviolett dagegen endet es schon bei 290 $m\mu$ und dabei nur auf sehr hohen Bergen, wo die Atmosphäre sehr rein und durchlässig ist. Dann und wann hat man auch größere Durchlässigkeit bis 250 $m\mu$ beobachtet, die aber nur von kurzer Dauer war und stellenweise auftrat. Die Entstehung derartiger „Löcher“ in unserer Erdatmosphäre kann man sich auf die Weise erklären, daß die Ozonschicht, die das Ultraviolett stark absorbiert und die schlechte Durchlässigkeit bedingt, aus irgendwelchen Gründen, sei es Orkane in der oberen Schicht oder sonst was, eine starke Veränderung stellenweise und auf kurze Zeit erleidet. In diesen Momenten dringt durch diese Stellen mehr ultraviolettes Licht durch, als es normal der Fall ist. Normal läßt die Atmosphäre so etwa bis 310 $m\mu$ durch. Dieser stark wechselnde kleine Unterschied von nur 30 $m\mu$ ist aber von großer Bedeutung für unser Leben und speziell für die Lichttherapie. Denn



Fig. 1054. Lichtabsorptionsdiagramm von 0.005 mol. KMnO_4 . Schichtdickenänderungen von 0.5 bis 10 cm. Expositionsdauer vier Sekunden. Lichtquelle; Eisenbogen von 4 Amp.

das Erythem, d. h. der Sonnenbrand, Sonnenfieber, Vitaminreichtum und die mit ihm verbundene heilende Wirkung wird durch die Strahlen von 314 bis 280 $m\mu$ mit einem Maximum etwa bei 300 $m\mu$ hervorgerufen, d. h. gerade von dem schmalen Strahlengebiet, das an der Grenze der Durchlässigkeit unserer Atmosphäre liegt. Die geringsten Unterschiede und Schwankungen in dieser Durchlässigkeit in diesem Gebiet der sogenannten „Dorno“-Strahlung sind von großer Bedeutung für die heilende Wirkung der Sonne und auch für eine Reihe biologischer Prozesse im Tier- und Pflanzenleben. Und nur die Gegenden, wo die Zustände der Atmosphäre derart sind, daß diese Strahlen in dem größten Teil des Jahres durchgelassen werden, sind für die Lichttherapie von Bedeutung. Das kann aber nur durch besondere sorgfältige Messungen an verschiedensten Gegenden unserer Erdkugel bestimmt werden. In Gegenden, wo das ganze ultraviolette Gebiet des Sonnenlichtes von 400 $m\mu$ angefangen bis 300 $m\mu$ in genügender Stärke den größten Teil des Jahres hindurch ausgesandt wird, kann das Sonnenlicht auch für die Fluoreszenzversuche allerlei Art und speziell für diagnostische Zwecke bei Operationen ausgenutzt werden. Dazu bedeckt man die Fenster oder Öffnungen an der Zimmerdecke mit den Ultraviolettfiltern. Über die Strahlungsverhältnisse in der Atmosphäre siehe *Plotnikow: Umschau*, 34. Heft 9 (1930).

Die energetischen Verhältnisse bei der Sonnenstrahlung sind die folgenden. Die Strahlung, die zur Erde kommt und an die Grenze der Atmosphäre gelangt, beträgt nach den neuesten Messungen

$$S_e = 1.95 \frac{\text{g-cal}}{\text{cm}^2 \cdot \text{Min.}},$$

wo S_e als exterrestrische Solarkonstante bezeichnet wird.

Zur Erdoberfläche, infolge der Absorption der Atmosphäre, gelangt schon viel weniger Energie und dieselbe wird auch noch von der Höhe abhängig sein.

Die Tabelle 4 illustriert zur Genüge die Änderung der terrestrischen Solarkonstante S_t mit der Höhe.

TABELLE 4.

Ort	Pots- dam	Davos	Pic v. Teneriffa	Mont Whitney	Frei- ballon	Pilot- ballon
Höhe . . . m	100	1600	3683	4420	7500	22.000
S_t . . . g-cal	1.44	1.57	1.64	1.64	1.67	1.84

Am Meeresniveau der gemäßigten Breiten beträgt S_t den Durchschnittswert von 1.5 g-cal .

In der Tabelle 5 sind die verschiedenen Energiebeträge der Sonne angegeben.

TABELLE 5.

Energiebeträge der Sonne	
Pro Tag auf cm^2	$3.6 \cdot 10^3 \text{ g-cal}$
„ Jahr auf cm^2	$1.3 \cdot 10^6 \text{ g-cal}$
„ Minute auf Erdquerschnitt	$3.2 \cdot 10^{18} \text{ g-cal}$
„ Jahr „ „	$1.68 \cdot 10^{24} \text{ g-cal}$
„ „ räumlich, „	$3.8 \cdot 10^{33} \text{ g-cal}$
Jahresausstrahlung pro 1 g Sonnenmasse	$1.25 \cdot 10^{41} \text{ Erg}$
In einer Sekunde pro Gramm	1.92 Erg
Die Sonnenmasse ist gleich	$1.94 \cdot 10^{33} \text{ g}$

Die „tägliche“ Solarkonstante für Mitteleuropa (Mittelwerte aus verschiedenen Orten) ändert sich stark mit der Jahreszeit. Zur Illustration sind in der Tabelle 6 die Werte angegeben.

TABELLE 6.

Monat	Tägliche S_t in g-cal
Jänner	43
Februar	74
März	132
April	199
Mai	281
Juni	310
Juli	305
August	272
September	194
Oktober	98
November	64
Dezember	32

Die mittlere Strahlungsenergie der ganzen Erdoberfläche an der Grenze der Atmosphäre pro Tag und pro Quadratcentimeter ist gleich 720 g-cal .

Davon werden von Wolken zurückreflektiert	160 g-cal., d. h.	22 %
Im Weltraum diffus reflektiert	130 „ „ „	18 %
In der Atmosphäre absorbiert	140 „ „ „	20 %
Von der Erde direkt absorbiert	160 „ „ „	22 %
„ „ „ absorbiert als diffuses		
Himmellicht	130 „ „ „	18 %

Aus dieser Zusammenstellung ist zu ersehen, daß nur zirka 60 % der Gesamtstrahlung für den Haushalt der Erde verwendet werden.

Die visuelle Helligkeit der Sonne bei Zenitstellung auf der Erdoberfläche wird etwa auf 100.000 MHK. (Meterhefnerkerzen) im Maximum geschätzt. Die exterrestrische wird etwa auf 120.000 MHK. geschätzt. Diese Daten beanspruchen aber keine große Genauigkeit. Über die Ausnutzung des Sonnenlichtes von den grünen Pflanzen findet der Leser in meinen „Lehrbuch der allgemeinen Photochemie“ (1920) Näheres. Der Wert der MHK. ist nach den neuesten Messungen von *Gerlach* gleich:

$$\text{MHK.} = 22.6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g-cal}}{\text{cm}^2 \cdot \text{Sek.}} = 900 \frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{Sek.}}$$

Es sei noch bemerkt, daß man nicht so ohne weiteres die visuellen photometrischen Messungen in die energetische mit Hilfe dieses Wertes der Hefnerkerze oder umgekehrt umrechnen darf. Denn die Energie jeder Lichtquelle besteht aus dem sichtbaren Teil, den wir mittels unseres Auges photometrieren, und dem unsichtbaren, den wir nur energetisch messen können. Bezeichnen wir den sichtbaren mit a , den dunklen mit d , so haben wir die gesamte Energie $a + d$; nehmen wir den Fall an, daß eine andere Lichtquelle dieselbe Gesamtenergie, aber verschiedene a und d hat, dann wird energetisch:

$$a + d = a_1 + d_1$$

sein, aber photometrisch (visuell) nicht, weil a nicht gleich a_1 ist. Es kann auch umgekehrt der Fall sein, indem zwei Lichtquellen visuell gleichstark erscheinen und energetisch es nicht sind.

Erläutern wir das an einem konkreten Beispiele. Nehmen wir z. B. die Uviollampe und den Bunsenbrenner oder elektrischen Wärmestrahler. Die erste brennt sehr hell, besitzt aber sehr wenig Wärmestrahlen. Photometrischen Helligkeitseffekt ergibt sie einen großen, Energieeffekt aber einen relativ kleinen. Der Bunsenbrenner oder der Wärmestrahler ergibt einen kaum zu sehenden Leuchteffekt. Der photometrische Helligkeitseffekt ist bei ihnen sozusagen gleich Null, dagegen die Energie groß. Daraus ist zu ersehen, daß man aus dem Helligkeitseffekt einer Lichtquelle

nicht die Energie berechnen kann oder umgekehrt, aus dem Energieeffekt nicht über die Helligkeit Schlüsse ziehen kann. Die Sonne gibt uns, wie wir gesehen haben, etwa 2 g-cal pro Minute pro Quadratcentimeter; daraus dürfen wir aber nicht mittels des energetischen Hefnerkerzenwertes die visuelle Helligkeit bestimmen. Weil die spektrale Energieverteilung eine ganz verschiedene ist; sie muß gesondert photometrisch visuell gemessen werden.

Zwecks Vereinheitlichung des Vergleiches verschiedener Resultate verschiedener Forscher und besonders beim Arbeiten mit starken Lichteffekten hat der Verfasser in seinem Vortrage auf der Hamburger Tagung¹⁾ eine neue Einheit vorgeschlagen, nämlich eine „Sonne“, die hunderttausend Meterhefnerkerzen (also 100.000MHK.) gleichgesetzt werden soll. Und alle Messungen der starken Lichtquellen sollen in dieser Einheit ausgedrückt werden. Zum Beispiel: halbe Sonne, 5 Sonnen usw. Diese Einheit soll nicht nur für visuelle, sondern auch für die energetische Stärke gelten, indem ihre Energie gleich $22.6 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-5} = 2.26 \frac{\text{g-cal}}{\text{cm}^2 \cdot \text{Sek.}}$ genommen wird, d. h. der ideale Fall, daß Sonne und Hefnerkerze dieselbe Energieverteilung besitzen. Daraus ist zu ersehen, daß unsere Solarkonstante etwa 60mal größer ist als die der reellen „Sonne“. Die Berechnung der Energie für die einzelnen Linien oder Spektralbereiche muß dann in den aliquoten Teilen dieser Gesamtenergie geschehen.

V. Grundlagen der Lichtthermostatentechnik.

1. Einleitung.

Jeder photochemische Prozeß muß unter streng festgestellten Versuchsbedingungen untersucht werden, damit man die einwandfreien und eindeutigen Resultate verschiedener Forscher miteinander vergleichen kann. Die meisten der photochemischen Prozesse sind sehr komplizierter Natur, d. h. sie werden von verschiedenen Nebenprozessen, wie photochemischen, sowohl auch Dunkelprozessen begleitet. Deshalb muß man danach trachten, daß alle möglichen schädlichen Beeinflussungen möglichst sorgfältig eliminiert werden. Die Hauptbedingungen, die bei allen photochemischen Untersuchungen berücksichtigt werden müssen, sind: die Konstanthaltung der Temperatur, konstantes monochromatisches Licht, konstante Rührgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches (die Form der Reaktionsgefäße muß dabei so gewählt werden, daß die Ausbreitung des Lichtes im Reaktionsgemische einfache, rechnerisch faßbare Form besitzt). Arbeitet man mit

¹⁾ l. c.

gasförmig flüssigen Gemischen, so muß noch für konstante Gas-sättigung gesorgt werden. Das monochromatische Licht wird durch die Einschaltung der entsprechenden Lichtfilter (sei es feste, flüssige oder gasförmige) in den Strahlengang der chemisch wirkenden Strahlen erzielt. Für die Konstanthaltung der Temperatur gibt es verschiedene Methoden, von welchen weiter unten die Rede sein wird. Die rechnerisch faßbare Lichtverteilung in dem Reaktionsraum^e herzustellen, ist keine so leichte Aufgabe und ist in erster Linie von der Form der Lichtquelle abhängig. Da wir keine idealen Lichtquellen haben, so ist die Lösung dieses Problems mit ziemlich großen technischen Schwierigkeiten verbunden. Man muß dabei dem Prinzip folgen, daß man lieber viel Arbeit und Zeit zur Überwindung dieser technischen Schwierigkeiten verwendet und dafür reine und klare Versuchsbedingungen hat, wo man leicht alles rechnerisch fassen kann und wo alles Schädliche bis auf ein Minimum reduziert ist, als daß man durch einfache primitive Versuchstechnik und Methodik, die zwar die Meßoperationen sehr vereinfacht und leicht macht, aber dafür eine Reihe von undefinierbaren Faktoren einführt, die die Resultate mitunter ganz verstellen können und was nur Anlaß zu allen möglichen theoretischen Spekulationen gibt.

Ein Apparat, dessen Konstruktion derart zusammengestellt ist, daß er uns gestattet, einen photochemischen Prozeß bei konstanter Temperatur, bei konstantem monochromatischen Lichte und bei Konstanthaltung anderer spezielleren Faktoren zu messen, heißt ein „*Lichtthermostat*“. Nach diesen kurzen Einleitungsworten, wollen wir zuerst zur Beschreibung der Methoden der Konstanthaltung und Regulierung der Temperatur übergehen.

2. Methoden zur Konstanthaltung der Temperatur.

Die allereinfachste Form des Apparates für die Konstanthaltung und Regulierung der Temperatur wäre der „*Ostwaldsche Thermostat*“, bei dem eine oder zwei Seitenwände aus Glas sind. In den Fig. 1055 bis 1057 sind solche Thermostaten mit Glaswänden abgebildet. Einer von langer, andere von tiefer Form. Das Reaktionsgefäß wird dann direkt ins Wasser (oder auch andere Flüssigkeit) eingetaucht.

Falls Wasser bei erhöhter Temperatur benutzt wird, ist es ratsam, seine Oberfläche mit Paraffinöl zu bedecken, wodurch das Verdampfen des Wassers vermieden wird. Die Temperaturregulierung erfolgt hierauf die bekannte Weise mittels des Thermostats, Turbinenrührers usw.

Die Belichtung des Reaktionsgemisches kann auf verschiedene Art vor sich gehen.

a) Die Lichtquelle befindet sich bei durchsichtigem Ostwald'schen Thermostat von außen.

Je nach der Art der Lichtquelle muß auch die Form des Reaktionsgefäßes gewählt werden. Ist das eine Uviollampe, d. h. ein schmales leuchtendes Band, so muß das Reaktionsgefäß ebenfalls eine längliche Form haben oder die Form eines Rohres oder doppelwandigen Zylinders oder längeren rechtwinkligen Gefäßes. In der Mitte dieser Reaktionsgefäße muß ein kleiner Rührer aus Glas sich befinden, um das Reaktionsgemisch zu mischen. Zwischen der Lampe und dem Thermostaten wird der Lichtfilter aufgestellt.

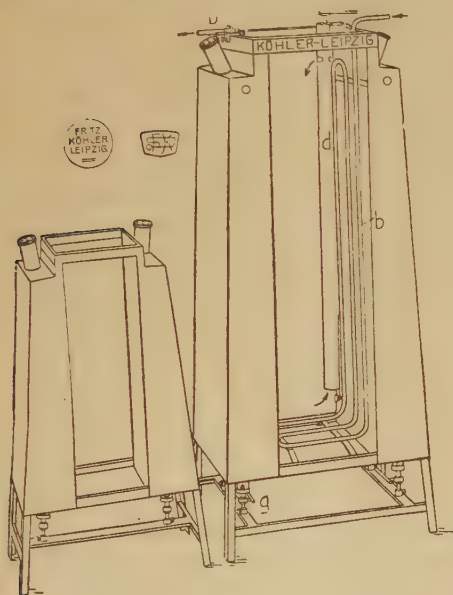


Fig. 1056.

Fig. 1055.

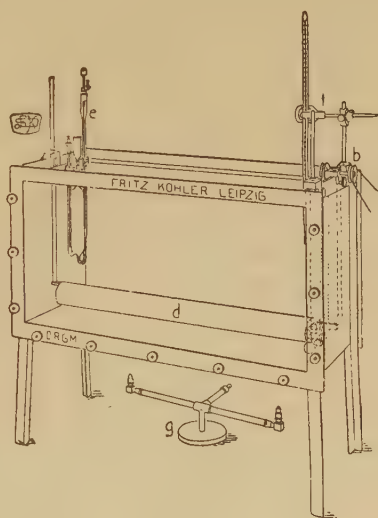


Fig. 1057.

Fig. 1055 bis 1057. Ostwald's Thermostate mit Glaswänden.

Durch Vorschalten der Drahtnetze (siehe Kapitel II, 7c, Teil II) kann man das Licht in seiner Intensität beliebig abschwächen. Die Durchmischung der Flüssigkeit, sowohl im Thermostaten, wie auch im Reaktionsgefäß kann man sehr leicht durch den T- oder Turbinenrührer bewirken. Der T-Rührer ist in der Fig. 1058 abgebildet. Durch einen Elektromotor in starker Rotation gehalten, treibt er die Flüssigkeit infolge der Zentrifugalkraft in der Richtung der Pfeile. Die Durchmischung geht sehr schnell vor sich und der Rührer nimmt selbst einen sehr geringen Raum ein, was von besonderem Vorteile ist.

Ist die Lichtquelle eine Bogenlampe, so kann man auf zweierlei Art verfahren; erstens kann man das direkte Licht anwenden.

Falls die Lichtquelle in einer bestimmten Entfernung sich befindet, so kann man kleine planparallele Gefäße benutzen und man kann das Licht in diesen kleinen Schichtdicken als ungefähr parallel ansehen. Da aber die räumliche Lichtverteilung einer Bogenlampe sehr vom Winkel abhängt, unter dem das Licht ausstrahlt, und da das Licht von drei Stellen des Bogens herrührt, nämlich des Bogens selbst, des positiven Pols und des negativen Pols, so ist die Verteilung des auffallenden Lichtes auf eine Fläche keine gleichmäßige. Nur bei kleinen Flächendimensionen des Gefäßes und unter bestimmtem Beleuchtungswinkel, wobei eine große Rolle auch die Winkelstellung der Kohlen zueinander spielt, kann man einigermaßen gleichmäßige Lichtverteilung auf der bestrahlten Oberfläche erzielen. Zweitens versucht man, mit Hilfe einer Linsencombination ein paralleles Licht zu erzeugen. Da aber die Lichtquelle keinen Punkt darstellt, wird die beleuchtete Oberfläche wieder keine genau gleichmäßige Verteilung aufweisen. Das eben Gesagte gilt auch für andere Lichtquellen, wie Metallfadenlampen allerlei Art, die ebenfalls keinen Lichtpunkt, sondern auch eine Fläche, von ungleichmäßiger Form darstellen. Diese Lichtquellen sind infolge ihrer kleinen Lichtintensität nicht zu empfehlen, denn wie gesagt, das ganze Bestreben der photochemischen Forschung muß dahin zielen, mit lichtstarken Quellen zu arbeiten, um die reinen Lichtprozesse möglichst mehr hervortreten zu lassen und alle Dunkelprozesse abzuschwächen und den Prozeß, in möglichst kurzer Zeit verlaufen zu lassen. Dieses ist besonders bei den biologischen Untersuchungen wichtig.

Wendet man eine Quarzlampe an, so muß man in der Thermostatwand ein Quarzfenster anbringen, der die äußersten ultraviolett Strahlen in das Innere des Thermostates hineinläßt. Das Reaktionsgefäß muß selbstverständlich ebenfalls aus Quarz sein. Diese Methode der Konstanthaltung der Temperatur hat den großen Nachteil, daß das Wasser sehr schnell trübe wird und das Hantieren mit den Reaktionsgefäßen auch ziemlich umständlich ist. Für die Fälle, wo es sich um sehr langdauernde Belichtungsversuche handelt, ist sie den anderen weiter unten beschriebenen vorzuziehen.

Selbstverständlich, daß man diese Methode auch für Sonnenlicht anwenden kann.

b) Die Lichtquelle befindet sich im Thermostat selbst.

Das ist das Prinzip der sogenannten „i n n e r e n“ Belichtung.

Es besteht darin, daß die Lichtquelle sich im Innern des Reaktionsgefäßes befindet und die Belichtung der Reaktions-

masse von innen erfolgt. Auch hier ist für die quantitativen Untersuchungen die Uviollampe die geeignetste, weil sie uns gestattet, dieselbe mit einem länglichen Zylinder, ebenfalls aus Uviolglas, es kann unter Umständen auch gewöhnliches Glas benutzt werden, zu umgeben. Da die Lichtintensität bei der Uviollampe mit der Länge in ihrer oberen Hälfte praktisch konstant ist, so wird das Reaktionsgemisch in dem ganzen Zylinder nicht nur radial, sondern auch vertikal gleichmäßig beleuchtet. Für diesen Fall ist auch ein besonderer Typus der Uviollampen ausgearbeitet worden, der von den gewöhnlichen sich nur insofern unterscheidet, daß die Schmelzstelle sich nahe am positiven Pol oben befindet und an ihr ist auch eine Kontaktstelle zur Zuleitung des Stromes

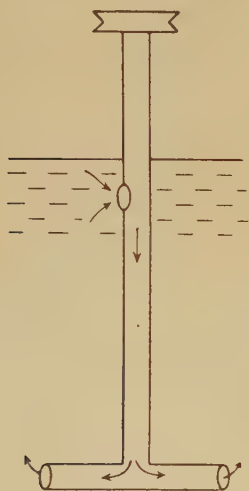


Fig. 1058. T-Rührer.



Fig. 1059. Uviol-Tauchlampe.

angebracht, die mit einer Schnur mit dem unteren negativen Pol verbunden ist (s. Fig. 1059). Das Rohr wird in ein breiteres Uviolglasrohr eingeschoben und das ganze in die Flüssigkeit, die man belichten will, getaucht, die konstant temperiert und gerührt werden muß. Aus der Fig. 1059 ist die Konstruktion gut ersichtlich. Für präzisere Arbeiten wird das Mantelrohr in ein Doppelzylinder eingeschoben und das ganze System wird dann in den Thermostat eingestellt. Dieses System der inneren Belichtung hat viele Vorzüge. Erstens das Reaktionsgemisch befindet sich in direkter Nähe der Lampe; dadurch wird die Intensitätswirkung des Lichtes sehr verstärkt. Wenn z. B. auf 1 m Entfernung die Lichtstärke der Uviollampe ungefähr 400 Hefnerkerzen beträgt, so wird sie in Entfernungen von etwa 3 cm etwa 30mal größer. Die Lichtabschwächung kann man hier auf die Weise erreichen, daß man

das Mantelrohr mit einem Drahtnetz von bekannter Abschwächungskonstante umgibt. Die Monochromasie erreicht man wiederum auf die Weise, daß man zwischen Mantel und Reaktionsgefäß einen Zylinder aus dem entsprechend gefärbten *Schott'schen* Filterglas einschiebt. Mit anderen Lichtquellen, wie Quarzlampe, Metallfadenlampe, Kohlenbogenlicht, Metallbogen oder Funkenlicht, kann man auch nach diesem Prinzip der inneren Belichtung arbeiten, aber es geht technisch viel schwerer vor sich, und man bekommt nicht die gute gleichmäßige Lichtverteilung, ohne der keine quantitativen Untersuchungen gemacht werden können.

Für diesen Fall ist es nicht unbedingt notwendig, daß der Thermostat Glaswände besitzt. Man kann diese Versuche auch im gewöhnlichen *Ostwald'schen* undurchsichtigen Thermostat ausführen. Nur muß in beiden Fällen dafür gesorgt werden, daß die Thermostatwände nicht reflektierend wirken, denn sonst wirkt das reflektierte Licht wiederum auf die Reaktion von auswärts ein, was die Berechnung der Versuche ganz illusorisch machen würde. Wenn es nicht unbedingt notwendig ist, den Verlauf des Reaktionsprozesses mit dem Auge zu beobachten, so hilft man sich dagegen am besten so, daß man das Reaktionsgefäß von außen mit einem mattschwarzen Überzuge bedeckt.

Diese Methode des durchsichtigen Thermostates hat den Vorteil, daß sie uns gestattet, die Reaktionen auf lange Dauer bei konstanter Temperatur zu untersuchen, hat aber den Nachteil, daß es nicht leicht ist, zwecks Abpipettierung der Reaktionsflüssigkeit zu hantieren und das Eintauchen des Reaktionsgefäßes in die Thermostatflüssigkeit hat auch viele Unbequemlichkeiten. Dann wird die Thermostatflüssigkeit mit der Zeit trübe, was die Lichtabsorptionsverhältnisse auf unerwünschte Weise beeinflusst. Man ist weiter gezwungen, mit einem Reaktionsgefäß zu arbeiten, denn bei mehreren ist es wiederum technisch sehr umständlich, gleiche Lichtverhältnisse zu erzielen. Auch die Einstellung auf verschiedene Temperaturhöhen geht nicht rasch vor sich. Deshalb ist diese Methode mehr für qualitative, langdauernde oder orientierende quantitative Versuche zu empfehlen. Für quantitative Untersuchungen müssen deshalb andere Methoden ausfindig gemacht werden. In erster Linie müssen die Methoden für die leichte Regulierung der Temperatur ausgearbeitet werden und deshalb gehen wir jetzt zu der Beschreibung dieser Methoden über.

c) Wärmeregulievorrichtungen.

Um einen Gegenstand oder ein Reaktionsgefäß auf konstanter Temperatur zu halten, ist es nicht unbedingt notwendig, dieselben in ein Wärmebad einzutauchen, man kann diese auch mit einer

Flüssigkeit von konstanter Temperatur umspülen lassen. Illustrieren wir das an einem konkreten Beispiele.

Nehmen wir als Reaktionsgefäß ein Glasrohr, das parallel der oberen Hälfte der Uviollampe aufgestellt ist. Dann bekommen wir eine gleichmäßige und konstante Belichtung, aber keine konstante Temperatur. Um diese zu erreichen, müssen wir das Rohr mit einem breiteren Mantelrohr umgeben und durch das letztere eine Flüssigkeit von gewünschter und konstanter Temperatur durchfließen lassen. Wie erreicht man das?

Dieses Problem kann praktisch auf zweierlei Art gelöst werden. Entweder durch die Zirkulationsmethode oder durch die Durchflußmethode. Im ersten Falle läßt man die Flüssigkeit aus einem *Ostwaldschen* Thermostat, der höher steht, durch das Mantel-

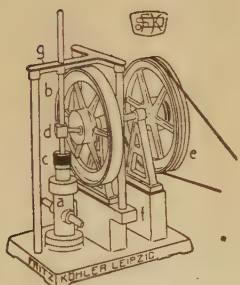


Fig. 1060. Kolbenpumpe.

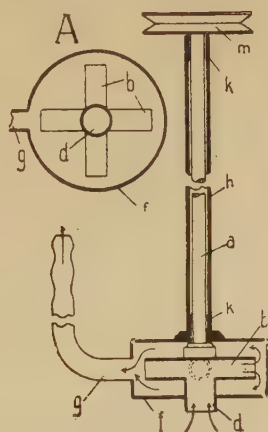


Fig. 1061. Zentrifugalpumpe nach Luther.

rohr durchfließen und dann in eine kleine, speziell für diesen Zweck konstruierte Wasserkolbenpumpe, die von einem Elektromotor betrieben wird, eintreten (s. Fig. 1060). Durch diese wird das Wasser wieder in den Thermostat hinaufgepumpt. In der neuen Zeit sind verbesserte Flüssigkeitsdruckpumpen nach *Stolzenberg* in den Handel gebracht, die etwa 10 l Wasser pro Minute bei 1200 Umdrehungen eines $1\frac{1}{25}$ -PS-Elektromotors hinaufpumpen (s. Fig. 1061 und 1062). Diese Pumpe kann direkt an der Wand eines Thermostats befestigt werden (s. Fig. 1063). Auf diese Weise ist es leicht, die Temperatur einzustellen, konstant zu halten und auch rasch zu variieren. Um das Stoßen und Spritzen der aus der Pumpe austretenden Flüssigkeit zu vermeiden, wird sie aus der Pumpe zuerst in einen Drosselkolben (auch Windkessel genannt) eingelassen; das ist eine dreihalsige Wulfflasche, in der das Eintrittsrohr sich oben befindet, das Austrittsrohr bis zum Boden

reicht und in der Mitte ein Regulierventil vorhanden ist, das den Luftdruck reguliert und für das ruhige Zurückströmen der Flüssigkeit in den Thermostat sorgt. Diese Methode ist da anzuwenden, wo es sich um Speisung von vielen Gefäßen handelt. Man arbeitet hier mit einem bestimmten Quantum der Flüssigkeit. Man kann deshalb auch mit destilliertem Wasser arbeiten, falls es sich um das äußerste Ultraviolett handelt. Auch in diesem Falle wird das Wasser mit der Zeit trübe; aber diesem Übel kann man auf diese Weise abhelfen, daß man in dem Thermostat selbst von Zeit zu Zeit das Wasser wechselt. Da hier die Einstellung der Temperatur sehr rasch erfolgt, so ist dieser Wasserwechsel nicht besonders umständlich. Die Temperatur wird mit einfachem Bunsenbrenner durch Veränderung der Flammenhöhe



Fig. 1062. Druckwasserpumpe.
Außenansicht.

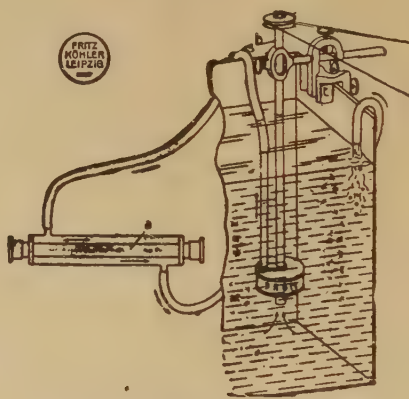


Fig. 1063. Zentrifugalpumpe im
Thermostat.

mit einem Quetschhahn reguliert. Für die photochemischen Untersuchungen genügt eine Einstellung auf 0.1° , weil die photochemischen Prozesse von der Temperatur fast nicht beeinflußt werden. Nur wegen der sie begleitenden Dunkelprozesse muß für konstante Temperatur gesorgt werden.

In der Fig. 1064 ist so ein vereinfachter Windkessel abgebildet. Er besteht aus einem Kolben mit einem Hals, in dem sich ein Kork mit dem Abflußrohr und Druckregulierventil befindet. Seitwärts ist das Einflußrohr eingeschmolzen.

Ist aus irgendwelchen Gründen das Hochstellen des Wasserbades umständlich oder unmöglich, so kann man auf die Weise verfahren, daß man in das Wasserbad selbst eine T-Rührerzentrifugalpumpe, die mit einem starken Motor betrieben wird, einstellt. Dann wird das temperierte Wasser zu den Reaktionsgefäßen hinaufgepumpt und fließt in das Bad zurück. Die Heizung des

Bades kann elektrisch geschehen durch einen Heizkörper, der sich am Boden befindet und der mit einem Elektroregulator verbunden ist. In der Fig. 1065 ist so eine komplette Vorrichtung abgebildet. *H*, *D*, *F* sind: Elektroregulator und Heizkörper, *E*₃ die T-Zentrifugalpumpe, *B* das Reaktionsgefäß, durch das das temperierte Wasser fließt, *C* die Uviolampe, die zentrisch zu einer



Fig. 1064. Windkessel.

Reihe von *B*-Gefäßen steht. Bei dieser Versuchsanordnung fallen die Kolbenpumpe und der Windkessel weg.

Die zweite Methode beruht auf dem Durchfließen der Flüssigkeit, wobei diese an irgendeiner Stelle ihres Stromweges auf ge-

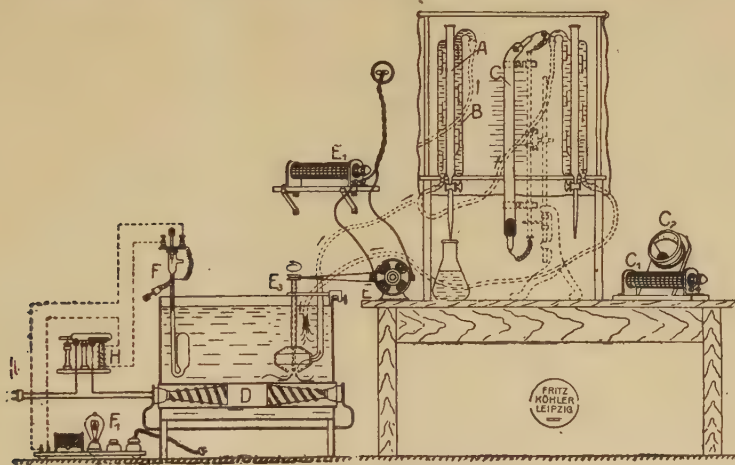


Fig. 1065. Lichtthermostat.
Komplette Einrichtung.

wünschte Temperatur angewärmt wird. Man kann zur Anwärmung Gas oder Elektrizität verwenden. In den Fig. 1066 und 1067 sind zwei Typen der Wärmeregulierungsvorrichtung mit Gasheizung abgebildet. Das Leitungswasser geht durch ein Regulierventil, das die Durchflußgeschwindigkeit des Wassers reguliert. Dann tritt das Wasser in den Apparat ein, wo es von einem großen (*b*) oder einer Serie (*c*) von Brennern angewärmt wird. Gas geht vorher auch durch ein Regulierventil durch.

Durch die Variation der Durchflußgeschwindigkeit des Gases und des Wassers kann man in genügend großen Grenzen die Temperatur variieren und konstant halten.

Die Temperaturschwankungen übersteigen nicht $\pm 0.1^\circ$. Die zweite Vorrichtung (Fig. 1067) mit dem Serienbrenner ist der ersten im allgemeinen vorzuziehen.

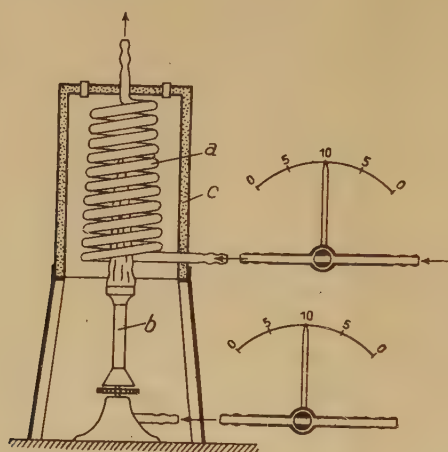


Fig. 1066.

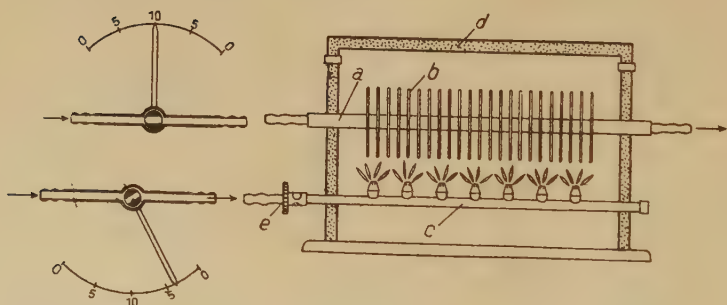


Fig. 1067.

Die Heizung mit dem elektrischen Strom wird auf die Weise erreicht, daß man einen Heizkörper mit dem Netzstrom speist. Dieser Heizkörper befindet sich im Innern eines Reservoirs (s. Fig. 1068), durch das das Wasser fließt. Durch Regulieren des Wassers einerseits, der Heizung durch Herausziehen des Heizkörpers andererseits, kann man die Temperatur leicht variieren und konstanthalten. Dieser letzte Typus des Wärmeregulierapparates ist besonders für botanische, physiologische und medizinische Untersuchungen aller Art zu empfehlen, da hier die Luft

nicht durch Abgase des Gasbrenners verdorben wird. Die Temperaturschwankung von $\pm 0.1^\circ$ ist für die meisten Untersuchungen genügend. Bei allen diesen Apparaten muß die Verbindung zwischen dem Wasserleitungshahn und dem Wasserregulierapparat aus „dickwandigem Bleirohr“ bestehen und an beiden Enden „dicht angelötet werden“. Man kann nach Bedarf als Durchflußflüssigkeit auch destilliertes Wasser verwenden, aber das Wasserreservoir muß dann sehr groß genommen werden, was sehr umständlich ist. Über die speziellere Anwendung dieser Wärmeregulievorrichtung für medizinische Zwecke siehe mein Buch¹⁾. Mit Hilfe aller dieser eben beschriebenen Wärmeregulievorrichtungen kann man verschiedene Typen der Lichtthermostaten

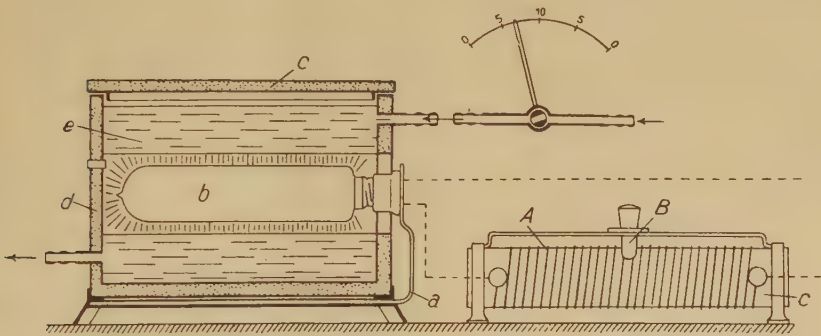


Fig. 1068. Wärmeregulievorrichtungen nach Plotnikow.

für streng quantitative Untersuchungen aufbauen. Da diese Apparate mehr für speziellere photochemische Untersuchungen verwendet werden und schon ausführlich beschrieben worden sind²⁾, so sei hier nur auf die entsprechende Literatur hingewiesen.

3. Sonnenbelichtungsapparate.

1. Rotationsapparat für Flüssigkeiten.

Außer den quantitativen Apparaten, die zur Messung des zeitlichen Verlaufes eines photochemischen Prozesses einerseits und dem quantitativen Verhältnis der einwirkenden Strahlungsenergie und chemischen Energie andererseits dienen, bedarf man noch Apparate zu qualitativen und präparativen Versuchen aller Art. Es ist klar, daß für diese Versuche das kostenlose Sonnenlicht den künstlichen und kostspieligen Lichtquellen vorzuziehen ist.

¹⁾ J. Plotnikow: Photochemie für Mediziner. Leipzig 1928, G. Thieme.

²⁾ J. Plotnikow: Photochemische Versuchstechnik. 2. Aufl. Leipzig 1928, Akademischer Verlag.

In erster Linie kommt hier in Betracht die Belichtung der Lösungen, Lösungsgemische aller Art und flüssig-fester Breie. Dann die Belichtung von Pulver und feiner Faser (Gräser) und endlich der Blätter und grober Faser. Je nach der Art des Untersuchungsobjektes muß auch die Apparatur angepaßt sein. Für die flüssigen oder flüssig-festen Systeme ist folgende Belichtungsapparatur sehr geeignet. Man schmilzt die zu untersuchende



Fig. 1069.

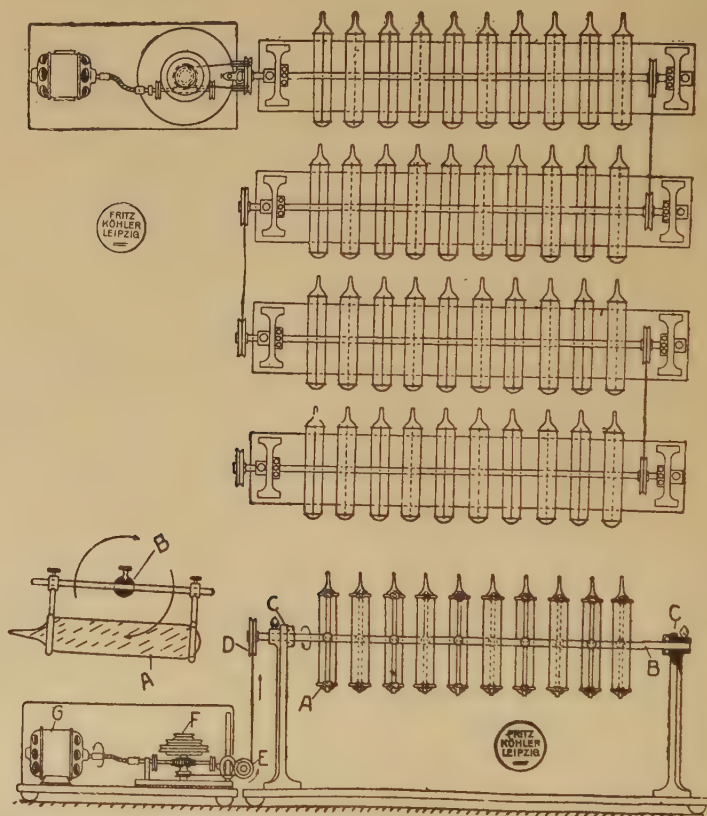


Fig. 1070. Rotationsapparat für Sonnen- und Bogenlicht nach Plotnikow.

Mischung in ein Glasrohr von der Form (s. Fig. 1069) ein, in das noch grobe Glasperlen hinzugefügt sind, und stellt sie in einen Rotationsapparat (s. Fig. 1070) ein. In diesem Rotationsapparat können nach Bedarf 20, 40, 60 usw. Röhren befestigt werden und mit Hilfe eines starken Elektromotors von etwa 2 PS und entsprechenden Übertragungen werden die Röhren mit einer Geschwindigkeit von etwa 30 Umdrehungen pro Minute gedreht. Die Perlen sorgen für das gute Durchmischen des Reaktions-

gemisches. Bei dickflüssigen Systemen muß die Rotationsgeschwindigkeit noch kleiner genommen werden, damit eine gute Durchmischung erzielt werden kann. Derartige Apparatur stellt man im Freien auf, wo viel Sonne den ganzen Tag scheint. Am besten sind sie auf einer Dachterrasse zu placieren. Der Motor muß in einem Gehäuse montiert werden, damit er vor Regen geschützt wird. Die Metallteile sind mit Aluminiumbronze, zwecks Schutz gegen Rost, zu bestreichen. Aluminiumbronze kann man sich selbst leicht herstellen, indem man Aluminiumpulver mit Lack mischt. Wie die Erfahrung gezeigt hat, ist diese Schutzbedeckung bedeutend wirksamer als Subox (Bleifarbe) oder andere Ölfarben. Will man im farbigen Licht das Gemisch untersuchen, so bedeckt man das Reaktionsgefäß mit einem Zylinder aus irgendeinem Farbglasfilter von *Schott* oder *S e n d l i n g e r O p t i s c h e n G l a s w e r k e n*. Ist keine Terrasse vorhanden, so kann man

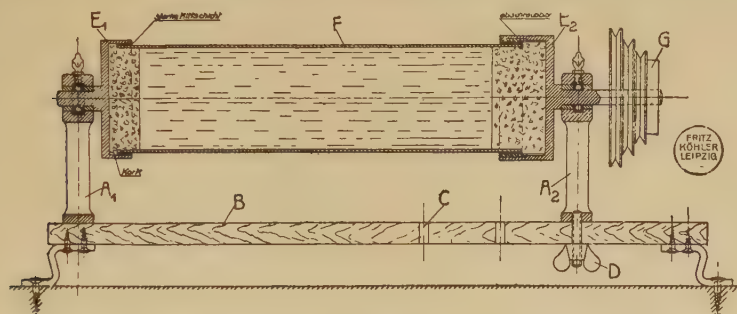


Fig. 1071. Rotationsbelichtungsapparat für Pulver nach *Plotnikow*.

diesen Apparat auch in vertikaler Stellung an eine Wand, die der Sonne zu gerichtet ist, montieren.

2. Rotationsapparat für Pulver und Gräser.

Dieser Apparat besteht aus einer oder mehreren Glas-, Uviolglasröhren (oder auch Quarzröhren für Quarzlampenbelichtung) von größeren Dimensionen. Der Durchmesser wird etwa 6-8 cm genommen, die Länge von 30 cm angefangen. Der Verschluß der beiden Enden des Glaszylinders ist so gemacht, daß die beiden Rohrenden zugleich an die Achse befestigt sind und mittels einer Übertragung wird das Rohr an einen Motor angeschlossen (s. Fig. 1071). Die Umdrehungszahl muß ziemlich groß sein, etwa 600 pro Minute, damit das Pulver oder die feinen Gräser durch die Zentrifugalkraft an der Oberfläche in Form einer dünnen Schicht gleichmäßig verteilt werden. Es darf aus demselben Grunde auch nicht allzuviel Substanz genommen werden, damit die Beleuchtungsschicht nicht zu dick und für das Licht vollständig undurchlässig wird.

Für jede Substanz, je nach ihrer Schwere, Körnigkeit usw. muß durch Vorversuche die Menge der Substanz und die Rotationsgeschwindigkeit festgestellt werden. Dann läßt man den Apparat stundenlang in der stärksten Sonne oder auch im Kohlenbogenlicht rotieren und nach dem untersucht man die stattgefundenen Veränderungen der Substanz. Will man dabei nur ein bestimmt gefärbtes Licht einwirken, so nimmt man entweder das Glasrohr aus dem entsprechenden Glasfarbfilter oder bedeckt den ganzen Rotationsapparat mit einem Glaskasten aus dem betreffenden Glasfilter. Je nach Bedarf können die Röhren vertikal übereinander oder horizontal nebeneinander montiert werden.

3. Rotationsapparat für Blätter, Faser usw.

Dieser Apparat unterscheidet sich von dem obigen nur dadurch, daß statt des Glaszylinders zwei plane Glasscheiben, die

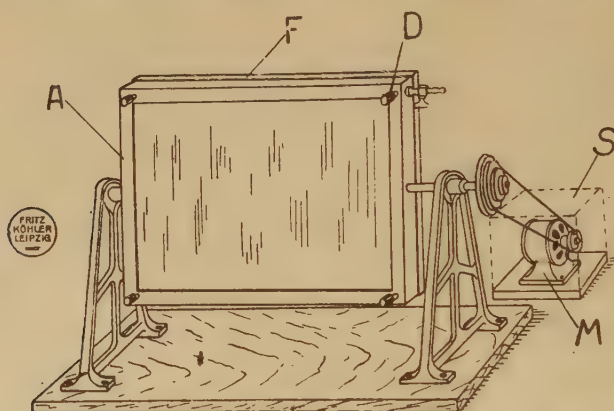


Fig. 1072. Rotationsbelichtungsapparat für Blätter nach Plotnikow.

einen Zwischenraum von etwa 0.1 bis 1 cm, den man auch variieren kann, besitzt (s. Fig. 1072). Die Rotation muß hier umgekehrt sehr langsam erfolgen. Die Glasscheiben können hier ebenfalls aus dem Filterglas gemacht werden. Die Flächengröße dieser Scheiben wird nach den Versuchsbedingungen und dem zu untersuchenden Objekt bestimmt. Der Zwischenraum kann mit beliebigem Gas gefüllt werden; zu diesem Zweck sind die Hähne angebracht.

4. Schüttelapparate.

Für spezielle Zwecke können auch Schüttelapparate benutzt werden, die den gewöhnlichen Schüttelapparaten sehr ähnlich sind. Manche von diesen sind schon in der Photochemischen Versuchstechnik des Verfassers beschrieben worden. Alle die eben

beschriebenen Apparate sind vom Verfasser konstruiert und von der Firma *F. Köhler*¹⁾ (Leipzig) in den Handel gebracht worden.

VI. Über die Photochemische Versuchs-Methodik.

1. Allgemeines.

Aus den vorigen Kapiteln haben wir die technischen Vorbedingungen, die für die quantitative photochemische Forschung notwendig sind, wie Konstanthaltung der Temperatur, der Lichtintensität, der Rührgeschwindigkeit, der Gassättigung, die Monochromasie usw., kennengelernt. Jetzt müssen wir auch einige Worte der Methodik der photochemischen Untersuchung widmen. Vorbedingungen sind: Die optische Homogenität des Reaktionsgemisches, gleichmäßige räumliche, rechnerisch faßbare Lichtverteilung im Reaktionsraum, chemisch und katalytisch reine Reaktionskomponenten. Die erste Bedingung läßt sich relativ leicht verwirklichen, ebenso auch die zweite. Man muß dazu nur die entsprechende Form der Lichtquellen und Reaktionsgefäße wählen. Dagegen ist die letzte am schwierigsten zu verwirklichen. Chemisch reine Stoffe kann man noch relativ leicht herstellen, katalytisch reine aber sehr schwer. Da aber bei den photochemischen Reaktionen die Katalyse eine sehr große Rolle spielt, eine viel größere als bei den gewöhnlichen Reaktionen, so muß man dieser Seite der Forschung eine besondere Aufmerksamkeit widmen. Illustrieren wir das an einigen Beispielen. Bei den Photochlorierungen z. B. wirken die geringsten Spuren von Sauerstoff negativ katalytisch und verursachen die sogenannte Induktionsperiode und eine Verzerrung des Reaktionsverlaufes. Die Entfernung der letzten Spuren von Sauerstoff aus dem Gefäße ist bisher, trotz Bemühungen zahlreicher Forscher nicht gelungen. Die stark lichtempfindliche *Edersche* Lösung ist z. B. gegen die geringsten Spuren von Eisensalzen empfindlich. Eine von Eisensalzen ganz reine Lösung, was sehr schwierig zu erreichen ist, ist gegen sichtbares Licht unempfindlich. Viele Reaktionen verlaufen nur in Gegenwart der geringsten Spuren von Feuchtigkeit. Das Reaktionsgemisch ganz trocken zu machen, gehört zu einem der schwierigsten Kapitel der experimentellen Technik, usw. Man könnte viele solche Beispiele angeben und wieviele uns noch unbekannt sind, läßt sich gar nicht einschätzen. Da die biologischen Prozesse meistens sehr komplizierter Art sind, so ist es klar, welche Schwierigkeiten bei ihrer photochemischen Erforschung und quantitativen Untersuchungen zu überwinden sind.

¹⁾ Fordere die entsprechenden photochemischen Kataloge der genannten Firma.

2. Das Grotthus-van 't Hoffsche photochemische Absorptionsgesetz.

Als Basis zur Berechnung der photochemischen Prozesse muß das photochemische Absorptionsgesetz von *Grotthus-van 't Hoff* genommen werden. Dieses Gesetz besagt uns bekanntlich, daß ein photochemischer Vorgang nur auf Kosten der absorbierten Lichtenergie vor sich gehen kann und daß die umgesetzten Stoffmengen dieser absorbierten Energie proportional sein müssen. Da uns kein Fall bekannt ist, wo nicht das absorbierte Licht, sondern irgendein anderes, wie z. B. das reflektierte oder das durchgelassene Licht chemisch einwirkt, und da auch ein solcher Fall nie bekannt sein wird, sonst würde das dem Gesetze der Erhaltung der Energie widersprechen, so müssen wir dieses Gesetz als das allgemeine fundamentale Gesetz der Photochemie anerkennen und es als Basis für unsere experimentellen und theoretischen Betrachtungen und Untersuchungen nehmen. Dieses Gesetz besagt aber nicht, daß jedes absorbierte Licht unbedingt photochemisch wirken muß und das ist auch nicht der Fall. Diese Eigenschaft, nämlich die Photoaktivität (Lichtempfindlichkeit) ist eine chemische spezifisch individuelle Eigenschaft jedes Körpers und wenn auch ein Körper Licht absorbiert und aktiv ist, so braucht nicht das ganze Absorptionsspektrum chemisch zu wirken, sondern ein Teil davon kann sich auch in andere Energieformen, wie Wärme, Fluoreszenz, Ramaneffekt, photoelektrischen Effekt usw., verwandeln, was wiederum in der Tat auch eintritt. Diese Zone des Absorptionsspektrums, wo sich die absorbierte Lichtenergie in die chemische umwandelt, heißt der Streifen „der photochemischen Absorption“; das übrige wollen wir kurzweg als Streifen oder Gebiet der „thermischen Absorption“ bezeichnen. Die experimentelle Bestimmung der photochemischen Absorption ist im Kapitel 2, Teil III, ausführlich beschrieben worden. Es ist klar, daß das *Grotthus-van 't Hoff*sche Gesetz nur für den Streifen der photochemischen Absorption gültig sein kann. Die Absorption, wo kein chemischer Effekt eintritt, steht auch in keinem Zusammenhang mit diesem Gesetz. Dieses Gesetz besagt uns auch nichts über den Einfluß der Wellenlänge und das ist verständlich, weil in dem ganzen Streifen der photochemischen Absorption die Geschwindigkeit, d. h. die „pro Zeiteinheit umgesetzte Stoffmenge“ der absorbierten Energie proportional ist und der Proportionalitätskoeffizient, den wir auch als Lichtreaktionsgeschwindigkeitskonstante bezeichnen, muß derselbe sein, d. h. von der Wellenlänge unabhängig sein. Praktisch tritt diese einfache Beziehung in den Fällen klar zutage, wo wir nur mit den Streifen der photo-

chemischen Absorption zu tun haben. Meistens wird aber dieser Streifen noch mit dem thermischen überlagert, was zu scheinbaren Abweichungen von diesem einfachen Gesetze führen kann, falls man die thermische Absorption rechnerisch nicht eliminiert. Auf dieser Basis sind von dem Verfasser eine große Menge verschiedener Reaktionsgleichungen in Differenzialform aufgestellt und integriert worden; der sich dafür interessierende Leser findet sie in dem „Lehrbuch der allgemeinen Photochemie“ des Verfassers. Hier wollen wir nur einige spezielle Fälle, die, wie anzunehmen ist, am häufigsten bei den biologischen Vorgängen auftreten werden, weiter unten ein wenig detaillierter besprechen.

3. Über den Nutzeffekt der Lichtreaktionen und ihre Quantenausbeute.

Nehmen wir den einfachsten Fall an, wo nur eine photoaktive Komponente vorhanden ist und eine chemische Veränderung erleidet, wie es z. B. bei einer Polymerisation, intramolekularen Umwandlung oder Molekelzerfall der Fall ist. Die pro Zeiteinheit umgesetzte Stoffmenge M wird laut dem photochemischen Absorptionsgesetze proportional der absorbierten Lichtmenge A sein, d. h. daß

$$-\frac{dM}{dt} = kA$$

ist, wo k den Proportionalitätsfaktor bedeutet.

Daraus folgt, daß der Nutzeffekt, d. h. die pro Zeiteinheit und pro absorbierte Energieeinheit (am besten in Calorien pro Grammoll. auszudrücken) gleich:

$$k = \frac{\Delta M}{\Delta t} : A$$

ist.

Mit anderen Worten, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k stellt uns diesen Nutzkoeffizienten dar. Wir können dieselbe auf kinetische Weise bestimmen, indem wir den zeitlichen Reaktionsverlauf der Lichtreaktion messen oder direkt durch die Dividierung der pro Zeiteinheit umgesetzten Menge durch die in derselben Zeit absorbierten Lichtenergie. Dazu nimmt man kleine Zeitintervalle Δt und mißt die stattgefundenen Änderung der Menge des Stoffes ΔM . Nimmt man, wie es üblich ist, die Stoffmengen (hier nicht Konzentrationen) in Grammoll., so charakterisiert der Nutzkoeffizient die Zahl der Grammollen, die pro Zeiteinheit und pro absorbierte Calorie (oder Erg) eine chemische Veränderung im Lichte erfahren haben.

Man kann, wenn man der heutigen, so modernen Quantentheorie einen Tribut zahlen will, auch die Quantenausbeute auf der-

selben Weise bestimmen. Bekanntlich wird angenommen, daß die Absorption des Lichtes quantenhaft vor sich geht. Ein Lichtquant, auch *Photon* genannt, ist gleich $h\nu$, wo h die *Planck*-sche Konstante, gleich $h = 6.55 \cdot 10^{-27}$ Erg. Sek. und ν -die Frequenz der betreffenden Wellenlänge die absorbiert wird und chemisch wirkt, bedeuten. $h\nu$ ist somit die Lichtenergie einer Welle, bei der h als Kapazität und ν als Intensitätsfaktor aufgefaßt werden können. Wenn wir unsere absorbierte Energie A durch $h\nu$ dividieren, so bekommen wir die Zahl der absorbierten Photonen oder Lichtquanten. Bezeichnen wir sie durch q . Wenn wir jetzt k berechnen, so bekommen wir es gleich:

$$k = \frac{\Delta M}{\Delta t} : q,$$

so wird k jetzt die Zahl der Grammole bedeuten, die pro ein Lichtquant (oder Photon) eine chemische Veränderung erfahren haben.

Da in einem Grammole $Q = 6.06 \cdot 10^{23}$ Moleküle vorhanden sind (*Avogadro-Loschmidt-Zahl*), so läßt sich daraus die Zahl der chemisch veränderten Moleküle pro ein Lichtquant berechnen. Diese sogenannte Quantenausbeute eines photochemischen Prozesses bezeichnet man gewöhnlich durch φ .

$$\varphi = \frac{Q \cdot \Delta M}{q \Delta t}.$$

Man kann technisch zu diesem Werte auf noch einfachere Weise gelangen, indem man statt eines Photons die Energie eines Grammolphotons

$$Q h \nu$$

nimmt und berechnet, wieviel Grammole der Substanz auf ein Grammolphoton, den wir durch F bezeichnen wollen, fallen.

Nehmen wir an, daß in der absorbierten Energie $A = n F$ enthalten sind, d. h. n -Grammolphotone, dann wird:

$$\varphi = \frac{\Delta M}{n \Delta t} = \frac{Q h \nu}{A} \cdot \frac{\Delta M}{\Delta t}$$

sein.

Man kommt eigentlich zu demselben, wie in der ersten Gleichung für φ , weil $q = \frac{A}{h \nu}$ ist, nur daß die Berechnungsweise, wie wir sofort zeigen werden, eine viel leichtere ist. Qh ist gleich $4 \cdot 10^{-3}$ Erg. Sek. = 10^{-13} Cal. Sek.

Die Werte von ν sind für alle Wellenlängen von 0.1 bis 1000 $m\mu$ in den photochemischen Tabellen der „Photochemischen

Versuchstechnik" des Verfassers (zweite Auflage vom 1928) angegeben worden. Da dort die Werte (Frequenz mit großem N bezeichnet) in Form $N \cdot 10^{12}$ (dasselbe wie $\nu \cdot 10^{12}$) angeführt sind, so genügt es, diesen Wert für N für die gewünschte Wellenlänge nur mit 10 zu dividieren, um die Energie von $E = Q h \nu$ in großen Calorien zu bekommen (eine große Calorie [Cal.] ist gleich 1000 cal. [kleine Calorien]). Da A auch in Calorien gemessen wird, so bekommen wir daraus direkt den Wert ϕ .

Es sei noch bemerkt, daß zwischen der Wellenlänge λ der Frequenz ν und der Lichtgeschwindigkeit C ($3 \cdot 10^{10}$ cm/Sek.) folgende Beziehung besteht:

$$\nu = \frac{C}{\lambda} \quad \text{oder} \quad \lambda = \frac{C}{\nu}.$$

c und λ müssen in denselben Einheiten genommen werden, d. h. Zentimeter, Mikron, Millimikron oder Angström.

Erläutern wir das eben Gesagte an einem Zahlenbeispiel. Nehmen wir an, daß auf eine Reaktion das blaue monochromatische Licht von der Quecksilberlampe, d. h. die Linie 436 $m\mu$, einwirkt. Die Frequenz dieser Linie nach den Tabellen ergibt sich $N = 688 \cdot 1$. Daraus folgt, daß der Grammolphoton $E = Q h \nu = 68 \cdot 81$ Cal. oder 68·810 cal. ist. Die pro Sekunde absorbierte Lichtenergie im Reaktionsgemisch sei 6·88 cal. Die pro Sekunde umgesetzte Zahl der Grammole sei 0·001. Daraus folgt, daß $\phi = 10$ oder, was dasselbe ist, daß durch ein Lichtquant 10 Moleküle chemisch verändert werden.

4. Quantenausbeute und Chemismus der Lichtreaktion.

Über zwei Fragen müssen wir uns Klarheit verschaffen. Auf welchem Wege die Quantenausbeute am zweckmäßigsten zu bestimmen ist und welche Regelmäßigkeiten in der Beziehung der Quantenausbeute zum Chemismus der photoaktiven Substanz gefunden worden sind? Was die Bestimmungsmethodik der Quantenausbeute betrifft, so könnte es scheinen, daß der direkte Weg der Bestimmung der geringen Stoffänderung ΔM im kleinen Zeitintervall Δt der allereinfachste und kürzeste ist. Was die technische Durchführung der Messungen anbetrifft, so ist es auch so. Diese auf diesem Wege erhaltenen Werte werden aber aus folgenden Gründen ganz bedeutungslos sein. Der größte Teil der photochemischen Prozesse, wie es hier schon mehrere Male betont wurde, ist von sehr komplizierter Art. Sie besitzen sehr oft eine Induktionsperiode (Kurve 2, Fig. 1073), meistens werden sie noch von Dunkelprozessen aller Art begleitet und ergeben größere summarische

Geschwindigkeit (Kurve 1), haben öfters einen autokatalytischen Charakter (Kurve 3), bilden Stoffe, die das einwirkende Licht thermisch absorbieren, oder besitzen zwei Komponenten oder mehrere, die einen Teil des einwirkenden Lichtes thermisch auslöschen (über Lichtverteilung zwischen zwei Medien siehe Kapitel 8, Teil III) oder die Reaktion strebt einem Gleichgewichte zu, d. h. ihr entgegen wirkt eine andere Reaktion und schwächt demzufolge ihre Geschwindigkeit ab usw. Alle diese Erscheinungen verzerren den normalen Verlauf einer Lichtreaktion, wie es anschaulich durch die graphische Darstellung dieser Verhältnisse in der Fig. 1073 wiedergegeben ist. Es ist daraus zu ersehen, daß die Größe k in allen diesen Fällen ganz verschieden ausfallen und nicht dem reellen Wert der eigentlichen reinen Lichtreaktion (Kurve 4)

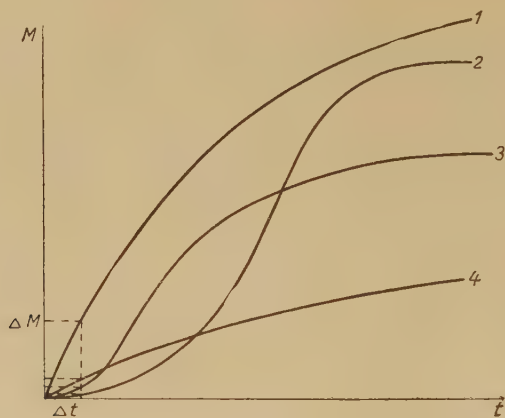


Fig. 1073. Lichtreaktionsverlauf.

entsprechen und deshalb auch keinen reellen, sondern einen ganz zufälligen Wert besitzen wird. Leider sind die meisten bisher gemachten Bestimmungen von dem Nutzeffekt oder der Quantenausbeute auf diese Weise gemacht worden. Daraus ist wiederum der Schluß zu ziehen, daß man jede Lichtreaktion erst sorgfältig kinetisch erforschen muß, d. h. den kinetischen Verlauf aller dieser Nebenprozesse, wie Induktion, Autokatalyse, Dunkelprozesse usw. erst bestimmen und von dem gesamten Vorgang abziehen muß, dann bekommt man erst den wahren zeitlichen Verlauf der reinen Lichtreaktion, aus dem man auch den Nutzeffekt bzw. die Quantenausbeute berechnen kann. Noch besser ist es, wenn es gelingt, alle diese Nebenprozesse ganz zu eliminieren, was durch besondere Reinigung der Ausgangsstoffe, Konstanthaltung der Konzentrationen, starke Lichtintensität, tiefe Temperatur, zweckmäßige Wahl des Mediums usw. in vielen Fällen auch gelingen kann.

Nehmen wir weiter an, daß es uns gelungen ist, auch eine Reihe von Lichtreaktionen ganz von allen Nebenprozessen zu befreien und ihren wahren zeitlichen Reaktionsverlauf messend zu verfolgen. Was sollen wir weiter tun? Es ist klar, daß wir in erster Linie diesen Verlauf bei verschiedenen Wellenlängen bestimmen müssen. Die vorherige Bestimmung des Streifens der photochemischen Absorption gibt uns das Gebiet an, in dem wir uns bewegen müssen. Wie die Erfahrung ergeben hat, besitzt dieser Streifen der photochemischen Absorption, ungeachtet des äußeren Aussehens der allgemeinen Absorption ungefähr dasselbe charakteristische Kurvenbild, wie es in der Fig. 1074 abgebildet ist. Man muß unbedingt im ganzen Gebiete dieser Kurve den Reaktionsverlauf der verschiedenen Wellenlängen verfolgen. Die

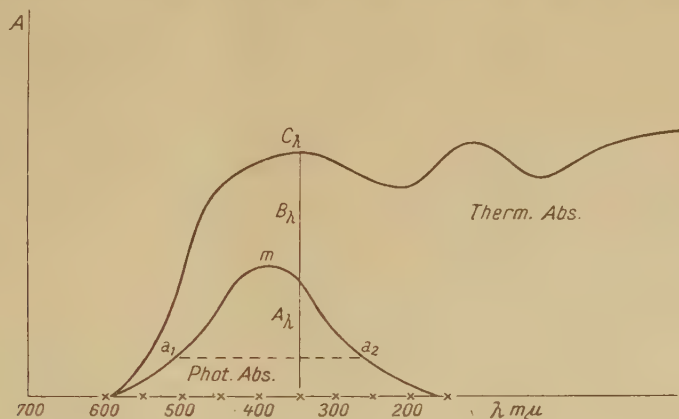


Fig. 1074. Lichtabsorption, die aus thermischer und photochemischer Absorption zusammengesetzt ist.

Wellenintervalle brauchen nicht allzu klein zu sein, ungefähr so, wie in der Figur durch Kreuze notiert ist. Jedenfalls müssen Messungen sowohl vor dem Maximum m als auch unbedingt nach dem Maximum gemacht werden. Bei den meisten bisher untersuchten Reaktionen wurde nur das Gebiet vor dem Maximum berücksichtigt, was natürlich ein ganz unvollständiges Bild dieser Erscheinung gibt. Hat man es mit einem Fall zu tun, wo keine thermische Absorption über die photochemische Absorption sich überlagert, so wird die umgesetzte Stoffmenge in dem ganzen Streifen proportional der absorbierten Lichtmenge und der Nutzeffekt bei allen Wellenlängen derselbe sein. Die Quantenausbeute wird sich aber in dem Sinne verändern, daß mit der Abnahme der Wellenlänge, d. h. Wachsen der Frequenz, die Quantenausbeute proportional wachsen wird. Mit anderen Worten, daß von jedem Quant immer mehr Moleküle chemisch verändert werden,

was eigentlich ganz unnatürlich, unverständlich erscheint, denn es ist kein Grund anzunehmen, daß der innere Mechanismus der Lichteinwirkung mit der Wellenlänge bei demselben Streifen der photochemischen Absorption sich verändern soll. Als schönes Beispiel eines solchen einfachen Falles kann das Ausbleiben der Farbstoffe in dünnen Kollodiumlamellen dienen. Als photoaktive Komponente traten hier Farbstoffe: Cyanin, Pinachrom, Pinaverdol, Lepidincyanin, Chinaltincyanin auf. Von *Lasareff* wurden die umgesetzten Stoffmengen und absorbierten Lichtmengen gemessen und dabei eine volle Proportionalität, unabhängig von der Wellenlänge, zwischen diesen beiden Energiegrößen gefunden. *Zehodro*¹⁾ hat die bei der Belichtung entstehende Ionisation, die als Primärstadium der photochemischen Wirkung anzusehen ist,

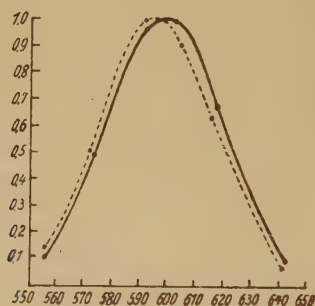


Fig. 1075. Ausbleichen von Cyanin.

Die Kurven der Lichtabsorption und der umgesetzten Stoffmengen fallen zusammen.

gemessen und ebenfalls eine volle Proportionalität, unabhängig von der Wellenlänge, zwischen der absorbierten Lichtmenge und der Größe der Ionisation erhalten.

In der Fig. 1075 ist zur Illustration ein Beispiel für Cyanin angeführt. Man sieht daraus, daß man hier nur einen Streifen der photochemischen Absorption besitzt und die Kurven der Absorption [absorbierte Lichtmenge der Reaktionsgeschwindigkeit (umgesetzte Stoffmenge) und Größe der Ionisation (Primäreffekt)] koinzidieren vollständig unabhängig von der Wellenlänge, wie es auch laut dem *Grothius-van 't Hoff*schen Gesetze auch sein soll.

Je mehr sich das Versuchsmaterial anhäuft, desto belangloser erscheint uns die Bestimmung der Quantenausbeute.

Nehmen wir den Fall einer photochemischen Katalyse, wo die Reaktion im äußersten Ultraviolett, wo die Quantenenergie

¹⁾ *N. Zehodro*: Journ. chim. Phys. **26**. 59 (1929).

groß ist, ebenso schnell oder auch langsamer vor sich geht als im sichtbaren Lichte, wo die Quantenenergie kleiner ist und die Menge des zugesetzten Katalysators und mit ihm auch die Menge des absorbierten Lichtes sehr klein sind. Die Quantenausbeute bei derselben Reaktion und Endprodukten wird ganz verschieden sein. Als Beispiel kann die *Edersche* Lösung dienen. Oder nehmen wir den Fall, wo in verschiedenen Medien die Lichtabsorption eines Körpers dieselbe ist, aber die Reaktionsgeschwindigkeiten verschieden und dementsprechend auch die Quantenausbeute eine verschiedene ist. Als Beispiel kann Zersetzung von Ferripentacarbonyl dienen. Oder umgekehrt, die Absorptionen sind verschieden und die Ausbeuten dieselben. Ein Zusatz von photochemisch inaktiven Körpern, d. h. solchen, die keinen eigenen Streifen der photochemischen Absorption besitzen und demzufolge auch nicht photochemisch tätig sein können, können aber die Reaktionsgeschwindigkeit, mit ihr auch die Ausbeute, stark verändern. Als Beispiel können die negativen Wirkungen von Spuren von Sauerstoff auf Photochlorierung und positive Wirkungen der Spuren von H_2O dienen. Derartige Beispiele, die uns zeigen sollen, daß die Quantenausbeute nicht als spezifisch-photochemische Charakteristik angesehen werden kann, gibt es eine Unmenge. Wie die zahlreichen Versuche gezeigt haben, variiert sie von 0.0001 bis viele hunderte Millionen von Molekeln auf ein Lichtquant. Die eine Zeitlang herrschende Meinung, daß von einem Quant immer ein Molekel verändert werden muß, oder, was dasselbe ist, daß die ganze Energie eines Quants $h\nu$ vollständig in die chemische Energie eines Molekels sich umwandeln muß, konnte durch Versuche nicht bestätigt werden. Wenn man sich in den Mechanismus der Lichtabsorption ein wenig vertieft, so wird es sofort klar, daß es auch anders nicht sein konnte. Nehmen wir (s. Fig. 1076) ein Molekel, das ein Lichtquant $h\nu$ aufnimmt. Was geschieht mit dem Lichtquant, oder, mit anderen Worten, in welche andere Energieformen kann er sich verwandeln? Das Experiment zeigt uns, daß hier verschiedene Möglichkeiten eintreten können. Zuerst wird ein geringer Teil n zurückreflektiert, d. h., daß das Licht diffus zerstreut wird. Dann folgen folgende fünf Möglichkeiten: 1. Die Wellenbewegung des Lichtes verwandelt sich in die kinetische Bewegung des Molekels, d. h. in Wärme (diese Erscheinung wollen wir symbolisch durch den dicken geraden Strich kennzeichnen). Dabei könnte vielleicht ein geringer Teil auch in Wärmestrahlung w sich umwandeln. Diese Erscheinung tritt am häufigsten bei den langwelligen Strahlen auf. Unter Umständen könnte auch eine sehr schwache photochemische Wirkung ch eintreten. Wie z. B. bei Sensibilisieren der Wirkung von Neocyanin auf photographische Platten bei Einwirkung der Wärmestrahlen.

2. Die Lichtwelle verwandelt sich in eine Lichtwelle anderer Frequenz, d. i. die Fluoreszenz (*Fl*), dann in Wärmestrahlung (*w*) und kinetische Wärmeenergie und in die chemische Energie. Diese Erscheinung tritt mehr in dem Gebiete des Sichtbaren und erstem Ultraviolett auf.

3. Die Lichtwelle verwandelt sich in zwei Wellen (*R*) von Frequenzen ν_1 und ν_2 , d. h. von Energien $h\nu_1$ und $h\nu_2$, wobei $h\nu = h\nu_1 + h\nu_2$ ist. Das ist der sogenannte R a m a n e f f e k t, das primär einfallende Licht verwandelt sich in eine wenig größere Wellenlänge und eine Wärmestrahlungswelle, wobei die obige Beziehung streng quantitativ gilt. Alle Körper geben den R a m a n e f f e k t.

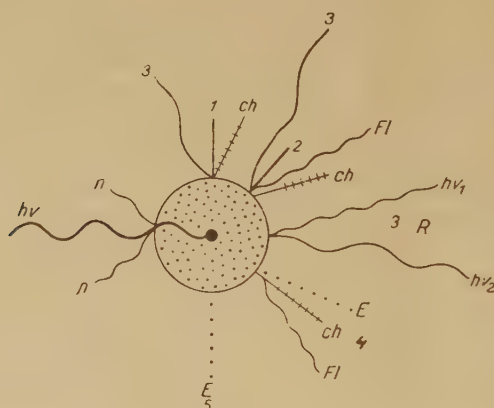


Fig. 1076.

4. Die Welle verwandelt sich in Fluoreszenzlicht (*Fl*), kinetische Energie der Elektronen (*E*) und in chemische Energie (*ch*), d. h. gibt noch den photoelektrischen Effekt. Diese Kombination ergeben meistens die kurzen ultravioletten Strahlen.

5. In diesem Falle verwandelt sich die Lichtwelle größtenteils in die kinetische Energie der Elektronen *E* nach der Gleichung

$$h\nu = \frac{m c^2}{2}.$$

Diesen Effekt zeigen die kürzesten ultravioletten Strahlen und besonders die harten Röntgenstrahlen. Bei den letzteren wird nur ein sehr geringer Teil ihrer Energie durch Streuung wieder in die Wärmeenergie umgewandelt.

Es ist klar, daß bei 4 und 5 auch in geringen Mengen die Wärmeenergie auftreten kann. Welcher von den hervorgerufenen Effekten prävaliert und in welchen prozentualen Verhältnissen sie auftreten,

hängt in erster Linie von den chemisch individuellen Eigenschaften des betreffenden Molekels als dynamisches Elektronengebilde, d. h. von der chemischen Konstitution, dem Medium, in dem es eingebettet ist und von der Wellenlänge des einwirkenden Lichtes ab. Aus diesem Schema ist klar zu ersehen, daß auch in dem primärsten Stadium des Prozesses der Lichteinwirkung auf das komplizierte dynamische System, welches uns ein chemisches Individuum darstellt, so eine einfache lineare Beziehung, daß das ganze $h\nu$ restlos in irgendeinen von den angeführten Effekten sich umwandelt, d. h. daß die Ausbeute $\varphi = 1$ ist, als eine Unmöglichkeit zu betrachten ist. In sehr wenigen Ausnahmefällen könnte das unter besonderen Versuchsbedingungen aber auch nur annähernd geschehen. So z. B. die harten Röntgenstrahlen könnten den größten Teil ihrer Energie in die kinetische Energie der Elektronen umwandeln. Und falls diese Elektronen sofort bei ihrem Austritt irgendein sehr labiles, d. h. leicht zersetzliches Molekül treffen, so könnten ihre kinetische Energie wiederum fast restlos in die chemische Energie umgewandelt werden. Dadurch könnte der Eindruck entstehen, daß die Röntgenstrahlen einen chemischen Effekt hervorgerufen haben, wo fast die ganze $h\nu$ -Energie zu chemischen Zwecken verwendet worden ist. Ähnliche sekundäre Wirkungen kann auch z. B. die Fluoreszenz ergeben.

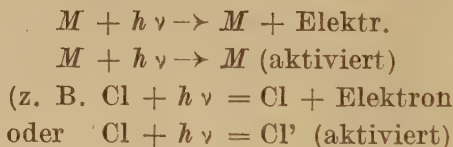
Mit den fünf angeführten Kombinationen sind selbstredend bei weitem nicht alle Möglichkeiten erschöpft. Es können noch viele andere Kombinationen der Verteilung der absorbierten Lichtmenge auftreten, die hier alle aufzuzählen keinen Sinn hat. Hier hatte es sich nur darum gehandelt, die ganze Kompliziertheit des Absorptionsvorganges anschaulich zu machen und damit zu gleicher Zeit zu beweisen, daß der Annahme, daß ein $h\nu$ restlos in allen Fällen sich in die chemische Energie umwandeln muß, jede reelle Unterlage fehlt. Wenn das der Fall wäre, so hieße das, daß für die Millionen der Lichtreaktionen, in allen Medien, bei allen Temperaturen, in Gegenwart von Tausenden von Katalysatoren zur Umwandlung eines Molekels immer ein und dieselbe Energie $Qh\nu$ erforderlich wäre, oder, mit anderen Worten gesagt, die photochemischen Reaktionen müssten auf ihre chemische Individualität vollständig verzichten und aus der Photochemie müßte die Chemie gestrichen werden.

Auch der Charakter der Aufnahme von dem Teile von $h\nu$, der zur chemischen Aktivierung des Molekels verwendet wird, kann verschieden sein. Die Elektronen (denn es braucht nicht unbedingt nur ein Elektron zu sein) können auf andere höhere Bahnen gehoben werden und dadurch erhält das Molekel eine größere Energie und wird aktiviert, d. h. reaktionsfähiger. Der Charakter der eintretenden chemischen Reaktionen kann auch

ein verschiedener sein. Besitzt z. B. das Reaktionsgemisch einen großen eigenen Energievorrat, so wirkt die Aktivierung der Molekel nur auslösend oder fördernd auf den Vorgang, wie z. B. bei Oxydation der organischen Verbindung durch Bichromat im Lichte, Polymerisationserscheinungen aller Art, Bindung von $H_2 + Cl_2$ usw. Bei anderen kann wiederum die absorbierte Lichtenergie zur Bildung energiereicherer Verbindung führen, wie z. B. bei Zersetzung von HCl , Assimilationsprozeß usw.

Durch das absorbierte Licht können auch Elektronen freigemacht werden und diese können die benachbarten Moleküle zur Reaktion zwingen, wie es z. B. bei einigen Farbstoffen der Fall ist, die als Sensibilisatoren für die photographische Platte benutzt werden.

Aus allem eben Gesagten geht hervor, daß der Mechanismus der Aufnahme von einem Photon $h\nu$ sehr kompliziert ist, ebenso kompliziert ist auch der Modus der Verwendung eines Teiles seiner Energie für die chemischen Prozesse und deshalb hat die übliche Schreibweise für die Darstellung des Primärstadiums eines photochemischen Prozesses:



weder einen reellen noch einen symbolischen Sinn.

Der chemische Effekt, der durch $h\nu$ hervorgerufen wird, muß eine komplizierte Funktion von den absorbierten $h\nu$

$$F(h\nu)$$

darstellen und diese muß auch die charakteristische Kurve der photochemischen Absorption wiedergeben. Diese Funktion ist uns aber nicht bekannt.

Die großen Gründer der Quantentheorie, wie *Planck*, *Niels Bohr*, haben zwar Anwendungen der Quantentheorie auf Enmissionsspektrum bei hohen Temperaturen in einigen einfachen Fällen mit Erfolg durchgeführt, keiner hat es aber bisher gewagt, eine Formel für die Lichtabsorption für flüssige feste und auch gasförmige Systeme bei gewöhnlichen und tiefen Temperaturen abzuleiten. Denn jeder, der die Lichtabsorptionsspektren mit kritisch prüfenden Augen betrachtet, muß sofort ihre komplizierte Abhängigkeit von chemischen und physikalischen Eigenschaften des Körpers erkennen. Und solange uns die Funktion der Lichtabsorption $F(h\nu)$ nicht bekannt ist, hat es wenig Zweck,

die Quantenausbeute zu berechnen. Zieht man noch den Umstand in Betracht, daß uns überhaupt noch jede physikalische Vorstellung von dem Lichtquant fehlt, so muß man nur staunen, wie leichtsinnig die Chemiker mit dem formellen Ausdruck $h\nu$ operieren, wieviel Energie auf spekulative Arbeit umsonst vergeudet und wieviel Verwirrung eingebracht wird.

Als Schlußfolgerung aus dem allen geht hervor, daß man bei jeder photochemischen Reaktion ihren zeitlichen Reaktionsverlauf gründlich erforschen, aus ihm den Charakter der reinen Lichtreaktion herauschälen und daraus den Nutzeffekt, Temperaturkoeffizient, photochemische Absorption und andere charakteristische photochemische Eigenschaften und Konstanten bestimmen muß. Deshalb wollen wir im nächsten Kapitel einige Worte dem zeitlichen Reaktionsverlauf der Lichtreaktionen widmen.

5. Kinetik der Lichtreaktionen, das Gesetz von Bunsen und Roscoe und das Additionsprinzip von Plotnikow.

Nochmals die schon abgeleiteten Formeln hier wiederzugeben, würde außer dem Rahmen dieses Buches liegen, deshalb sei hier auf das „Lehrbuch der allgemeinen Photochemie“ des Verfassers, Berlin 1920, hingewiesen, wo diese Ableitungen für alle möglichen Spezialfälle, basierend auf dem photochemischen Absorptionsgesetz von *Grotthus van't Hoff*, zu finden sind. Als Einführung zu diesem theoretischen Teil dieses Buches könnte für die Biologen das letzte Kapitel der „Photochemie für Mediziner“ des Verfassers, Leipzig 1928, dienen.

Hier seien nur die Endresultate einiger einfacherer Spezialfälle, die eventuell in der Biologie öfters vorkommen könnten, angeführt, ihre Interpretation und praktische Anwendung näher besprochen.

Nehmen wir z. B. den Fall einer sehr dünnen Reaktionsschicht. Er läßt sich ableiten, daß die chemisch umgesetzten Stoffmengen der Lichtintensität und der Zeit der Lichteinwirkung proportional sind, d. h. wir erhalten das sogenannte *Bunsen-Roscoesche Gesetz*, als einen Spezialfall des allgemeinen *Grotthus van't Hoff*schen Gesetzes. Dabei muß man zwei Fälle unterscheiden: 1. sehr schwache Lichtabsorption und 2. sehr starke; im ersten Falle wird

$$m = k M i I t,$$

wo m die umgesetzte Stoffmenge, I die einfallende Lichtintensität, t die Zeit, k die Lichtreaktionsgeschwindigkeitskonstante, M die Anfangsmenge des photoaktiven Körpers und i die Lichtabsorptions-

konstante bedeuten. Da die Lichtabsorption, d. h. i , in diesem Falle sehr klein ist, so bedeutet der Wert Ii den Teil des einfallenden Lichtes, der in dem Körper festgehalten wird. Denselben Ausdruck bekommen wir, wenn auch i nicht besonders klein, aber M oder t sehr klein sind. Man muß natürlich noch den Teil berücksichtigen, der von jedem Körper reflektiert wird (siehe darüber Kapitel 5, Teil III). Dieser Teil muß natürlich von dem einfallenden I abgezogen werden. Die photographische Platte kann als Beispiel eines solchen Falles dienen und wenn sie nicht ein disperses und in jeder Beziehung ein kompliziertes System wäre, so müßte ihre Schwärzung dieser einfachen Gleichung folgen.

Der zweite Fall ist der bei sehr starker Absorption, wo schon in sehr dünner Schicht das ganze Licht absorbiert wird.

In diesem Falle erhalten wir die Gleichung:

$$m = KSI t,$$

wo I die einfallende und vollständig absorbierte Intensität des Lichtes und S die Belichtungsfläche darstellen. Mißt man sie in Calorien oder Erg, so weiß man, wieviel Energie unsere dünne Reaktionsschicht aufgenommen hat. Und der Nutzeffekt läßt sich dann leicht zu

$$k = \frac{m}{ISt}$$

berechnen.

Der Prozeß geht in beiden Fällen linear vor sich. Falls die Schichtdicken groß sind, so erhalten wir auch einen linearen Verlauf, wenn das Reaktionsgemisch gerührt wird. Wird das nicht getan und bleibt die Reaktionsflüssigkeit vollständig ruhig, so erhalten wir ein räumliches Fortschreiten der dünnen Absorptionszone in der Richtung der Lichteinwirkung.

Die biologischen Prozesse sind meistens zirkulationsartig, in dem Sinne gemeint, daß die zersetzten Stoffe immer durch den Zufluß neuer unverbrauchter Stoffe erneuert werden. Deshalb hängt die Geschwindigkeit der Veränderung des durchfließenden Stoffes, der an irgendeiner Stelle der Wirkung des Lichtes ausgesetzt ist, auch von der Geschwindigkeit des Zuflusses des Körpers ab. Erläutern wir das an einem einfachen Beispiele.

Stellen wir uns ein Glasrohr vor (Fig. 1077), durch welches irgendeine gefärbte Flüssigkeit mit einer bestimmten Geschwindigkeit durchfließt. Nehmen wir weiter an, daß die Flüssigkeit rot ist und im Lichte ausbleicht. Belichten wir an einer Stelle des Rohres, wo es planparallele Wände mit der Schichtdicke p und Belichtungsfläche S besitzt, wie es aus der Fig. 1077 zu ersehen

ist, so wird die Größe des Ausbleichens von den beiden Geschwindigkeiten der chemischen Einwirkung und dem Zufluß des neuen Stoffes abhängig sein. Versuchen wir, das mathematisch zu fassen. Möge 1 cm^3 M -Mol der Substanz enthalten. Wenn unser Rechteck, das belichtet wird, das Volum $v = ps$ besitzt, so enthält es Mv Mol Substanz. Wenn in der Zeiteinheit das Volum $k_1 v$ durchfließt, so wird dabei in der Zeit t die Menge

$$m_1 = k_1 v M t$$

durchfließen, die wir in einem Kolben auffangen und analysieren können. Wir können auch, falls das Rohr noch an anderer Stelle ein gleiches planparalleles Rechteck besitzt, dieselbe auch colorimetrisch oder auf andere optische Weise, wie z. B. photometrisch usw., bestimmen.

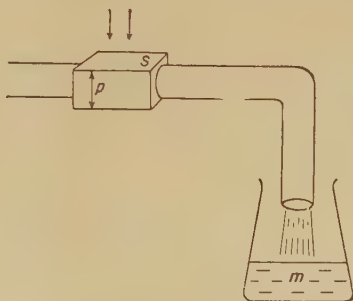


Fig. 1077. Belichtung eines durchfließenden Reaktionsgemisches.

Ist die Konzentration des Farbstoffes so stark, daß das ganze Licht in der Schichtdicke p absorbiert wird und belichten wir die ganze Fläche s mit der Intensität I , so wird die ausgebleichene Menge

$$m_2 = k_2 s I t$$

laut der oben angegebenen Formel sein.

Die noch nicht ausgebleichene Menge m wird dann

$$m = m_1 - m_2 = k_1 v M t - k_2 s I t = s t (k_1 M p - k_2 I)$$

werden.

In dem Moment, wo die beiden Geschwindigkeiten sich einander gleich werden, d. h.

$$k_1 M p - k_2 I = 0 \text{ oder } k_1 M p = k_2 I$$

ist, wird auch

$$m = 0$$

werden, d. h. alles wird ausgebleicht und die weitere Erhöhung der Intensität I wird keine Bedeutung mehr haben. Die Abnahme

von m erfolgt mit der Vergrößerung von I oder Verkleinerung der Reaktionsgeschwindigkeit des Durchflusses, d. h. die Farbe wird immer blasser, bis sie endlich ganz verschwindet. Auch die Schichtdicke p spielt hier eine Rolle; je kleiner sie ist, desto schneller tritt auch das Ausbleichen ein und umgekehrt.

Solche einfache, mathematisch leicht faßbare Fälle werden sich in der Natur wohl selten finden. Meistens sind sie viel komplizierter. Aber dieses Beispiel kann als Wegweiser zur Behandlung derartiger Fälle, wie z. B. des Ausbleichens des Sehpurpurs im Auge, der Assimilation bei den Pflanzen, Erythembildung auf der Haut usw. dienen. Auch für die schwache Absorption bei dünnen Schichtdicken könnte man diese Formel unter Berücksichtigung der Konstante i anwenden. In den Naturprozessen werden diese einfachen Verhältnisse natürlich noch durch die dispersen Eigenschaften der durchfließenden Substanz stark beeinträchtigt. Man wird dann gezwungen, ähnlich, wie bei den photographischen Platten, empirische Korrekturen aufsuchen. Aber diese Formeln können, wie gesagt, viel zur Erleichterung der Untersuchungen beitragen.

So könnte man z. B. die photochemische Veränderung von Blut in den dünnen Capillaren des Körpers untersuchen. Die Lichtabsorption des Blutes ist leicht zu bestimmen (siehe darüber Kapitel 5, Teil III). Die Größe und Zahl der Blutkörperchen, ihre Geschwindigkeit im Organismus ist bekannt. Die Belichtungsintensität bestimmt man. Auf diese Weise hat man alle Daten, um den photochemischen Effekt messend verfolgen zu können und seine Wirkung in anderen Teilen des Organismus zu erforschen.

Die Lichtabsorption von Blut haben *Suhrmann* und *Kollath* quantitativ untersucht. Sie haben gefunden, daß die Absorption mit etwa $600 m\mu$ beginnt, zwei kleine Maximums in Gelb und Gelbgrün, ein Minimum in Grün, etwa bei $500 m\mu$ und ein großes, steil aufsteigendes Maximum in Violett bei etwa $405 m\mu$ ergibt; dann fällt die Absorption zu $360 m\mu$ stark ab, um im Ultraviolett bei etwa $340 m\mu$ und $280 m\mu$ kleine Maxima zu geben und dann wieder steil anzusteigen. Diese Absorption hat sich als sehr unabhängig bei verschiedenen Menschentypen ergeben; nur bei Krankheitszuständen ergibt die Absorption charakteristische Veränderungen. Es wurde die Absorption auch vom menschlichen Serum und Plasma gemessen¹⁾.

Ist die Belichtungsstelle ebenfalls rund (röhrenartig), so wird die Lichtverteilung im Innern des Rohres viel komplizierter,

¹⁾ Näheres darüber siehe die Literatur *Suhrmann* und *Kollath*: *Biochem. Zeitschr.* **184**. 216 (1927); *Strahlenther.* **27**. 572 (1928); **30**. 145 (1928); **32**. 389 (1929); *Suhrman*: *Physik. Zeitschr.* **30**. 959 (1929).

weil das Licht von den gekrümmten Flächen teilweise ganz seitwärts reflektiert wird.

Befindet sich so ein Rohr in einer Mantelflüssigkeit, so vereinfachen sich wiederum die Lichtverhältnisse (siehe darüber S. 155 des Lehrbuches der allgemeinen Photochemie). Ist die Rückwand reflektierend (Silberspiegel, metallisch reflektierende dünne Farbstoffschicht u. ä.), so verstärkt sich die Lichtwirkung. Bei sehr schwacher Absorption kann sie mitunter verdoppelt werden (siehe darüber S. 153 des Lehrbuches).

Hat man vor sich ein disperses System und will man es durch Hinzufügen von einem Farbstoff photochemisch sensibilisieren und den Prozeß der Lichteinwirkung quantitativ messend verfolgen, so muß man folgendes dabei berücksichtigen. Der Farbstoff wird teilweise an der Oberfläche des dispersen Systems adsorbiert, teilweise dringt er auch hinein und ein Teil bleibt im Medium gelöst. Bei der Einschätzung der Wirkung des Lichtes muß man dabei berücksichtigen, daß die Konzentration des Farbstoffes und dementsprechend auch die Absorption des Lichtes an der Oberfläche der dispersen Teilchen (sei es Suspension, Emulsion, Bakterien oder sonst was) viel größere sein werden und deshalb wird auch der Effekt ein stärkerer sein, als wenn der Farbstoff gleichmäßig in der Lösung verteilt geblieben wäre. Ist die Adsorptionskraft sehr stark und befindet sich der größte Teil vom Farbstoff in der dünnen Adsorptionsschicht und besitzt noch dazu der Farbstoff eine sehr starke Lichtabsorption, so kann eine metallische Reflexion (s. Fig. 1078) der von ihm absorbierten Strahlen eintreten, wie es z. B. bei dünnen Lamellen von Fuchsin, Brillantgrün usw. der Fall ist. Dadurch werden die absorbierenden und chemisch wirkenden Strahlen nicht zu den Teilchen gelangen und können demzufolge auch keine oder nur sehr schwache chemische Wirkung hervorrufen. Weiter muß noch berücksichtigt werden, daß, falls für das Zustandekommen der Reaktion noch eine Komponente, die sich in der Lösung befindet, z. B. gelöster Sauerstoff oder eine andere Substanz, notwendig ist, so muß sie, um zu dem Teilchen zu gelangen, die Adsorptionsschicht erst passieren. Somit wird der photochemische Vorgang durch die Diffusionsgeschwindigkeit durch die adsorbierte Schicht, durch die Dicke der adsorbierten Schicht, ihrer Lichtabsorptions- und Reflexionskraft reguliert. Alle diese Faktoren quantitativ zu fassen, ist keine leichte Aufgabe.

Wie schon betont wurde, werden die Lichtprozesse meistens von verschiedenen Dunkelprozessen begleitet. Da sie ganz andere Eigenschaften als die Lichtreaktionen besitzen und manchmal so stark sind, daß sie in den Vordergrund treten und somit ein ganz verzerrtes Bild eines Reaktionsverlaufes geben, was natürlich

dann zu ganz falschen Vorstellungen über den Charakter und Eigenschaften der Lichtprozesse führt. Durch die Anwendung des „Additionsprinzips“ von Plotnikow, das uns besagt, daß die Eigenschaften eines photochemischen Prozesses aus den Eigenschaften des Dunkelprozesses und der reinen Lichtreaktion sich summieren, d. h., daß die beiden Prozesse sich additionell verhalten, läßt sich zu den Eigenschaften des reinen Lichtprozesses kommen. Dazu muß man zuerst die Eigenschaften der Dunkelprozesse und ihren Reaktionsverlauf quantitativ bestimmen und von dem Reaktionsverlauf des Gesamtprozesses abziehen; dann bekommt man den Reaktionsverlauf der reinen Lichtreaktion mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften. Man kann auch auf andere Weise verfahren, indem man den Dunkelprozeß stark unterdrückt, d. h. abschwächt. Dazu bedient man sich der großen

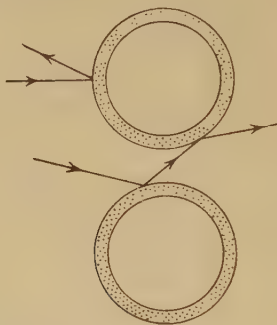


Fig. 1078. Metallische Reflexion von dem absorbierten Farbstoff der dispersen Medien.

Empfindlichkeit der Dunkelreaktionen gegenüber der Temperatur. Bekanntlich besitzen die gewöhnlichen Dunkelreaktionen einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten, die Lichtreaktionen dagegen praktisch fast keinen. Deshalb erniedrigt man einerseits die Temperatur, wie es nur die Versuchsbedingungen erlauben und andererseits erhöht man stark die Lichtintensität. Dadurch wird zweierlei erreicht; die Geschwindigkeit der Dunkelprozesse wird stark herabgemindert und die Geschwindigkeit der Lichtreaktionen umgekehrt stark erhöht. Das muß man so weit treiben, bis die Geschwindigkeit der Dunkelprozesse derart klein im Verhältnis zu der Geschwindigkeit der Lichtreaktion wird, daß man sie ganz vernachlässigen kann; der Reaktionsverlauf stellt dann praktisch den Verlauf der reinen Lichtreaktion dar.

Ist es notwendig, Lichtabschwächung herbeizuführen, so muß man die Abschwächung mit dem rotierenden Sektor auf alle Fälle vermeiden, weil in den Abblendeintervallen die Dunkelprozesse weiter vor sich gehen und die Lichtprozesse nicht. Wenn

man diesen Umstand rechnerisch nicht berücksichtigt, so gelangt man zu falschen Schlußfolgerungen. Da die biologischen Prozesse meistens von allerlei Dunkelprozessen und Zirkulationsprozessen begleitet werden, so ist bei ihnen die Sektormethode der Lichtabschwächung überhaupt auszuschalten. Über die Methoden der Lichtabschwächung siehe Kapitel 7, Teil III.

Das sind die Haupttrichtlinien, nach denen man sich bei den Untersuchungen komplizierter photochemischer Prozesse halten muß.

II. TEIL.

Lichtfilter.

Definition.

Aus dem vorigen Kapitel haben wir erfahren, daß jeder Körper irgendeinen Teil des Spektrums absorbiert und die anderen Teile durchläßt, d. h., daß er immer selektiv gefärbt ist. Die Färbung ist hier im weiten Sinne des Wortes gemeint, d. h., auch die unsichtbaren Teile des Spektrums eingeschlossen. In den meisten Fällen besitzen die Körper breite verschwommene Absorptionsstreifen und auch breite Gebiete, wo die Strahlen verschiedener Wellenlänge durchgelassen werden. Irgendeine Farbe prävaliert immer in ihrer Intensität die anderen und gibt dann dem Körper das entsprechende farbige Gepräge, was natürlich kein Recht gibt, dies Licht als monochromatisches anzunehmen. Nehmen wir als Beispiel Kupfersulfat. Es sieht blau aus und es könnte scheinen, daß das von ihm durchgelassene Licht monochromatisch blau ist. Untersuchen wir es mit dem Spektroskop näher, so finden wir, daß es auch violette, ultraviolette, grüne Strahlen durchläßt. Also von einer Monochromasie ist hier gar keine Rede. Oder z. B. die alkalische Lösung von Phenolphthalein sieht ausgesprochen rot aus, läßt aber außer Rot noch Violettblau durch. Deshalb sieht die Lösung im Lichte der Uviollampe, wo kein Rot vorhanden ist, ausgesprochen violett aus. Ähnlich verhält sich Rhodamin und viele andere Farbstoffe. Nehmen wir aber das dunkelrote Rubinglas, so können wir konstatieren, daß er nur Rot im sehr engem Intervall von etwa 30 bis 50 $m\mu$ durchläßt. Mit anderen Worten, es werden alle Strahlen, außer den roten, abfiltriert und die roten in so schmalen Spektralgebiet durchgelassen, daß wir das Licht praktisch als monochromatisch ansehen und das Rubinglas als einen roten Lichtfilter bezeichnen können. Leider besitzen wir eine sehr geringe Zahl derartiger scharf selektiv durchlässiger Körper, die für die verschiedenen Spektralgebiete als Lichtfilter dienen könnten. Meistens werden dazu Anilinfarbstoffe in Form von Gelatinefilms benutzt. Noch ein Umstand verringert auch diese so kleine Zahl, nämlich

die Lichtunechtheit der meisten Farbstoffe. Verändert sich ein Lichtfilter mit der Zeit, so ist er unbrauchbar. Alle diese Umstände zwingen uns, zur Erreichung unseres Zieles Farbstoffkombinationen zu verwenden. Und da hat man wieder mit vielen anderen Schwierigkeiten zu kämpfen; so z. B. fällen manche Farbstoffe einander aus, oder reagieren miteinander, oder machen sich gegenseitig lichtunecht usw.

Kurz und gut, einen quantitativen, praktisch monochromatischen Lichtfilter herzustellen, ist heutzutage noch eine sehr große Kunst, die viel Erfahrung und viel Ausdauer erfordert. Dabei muß noch darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Farbstoffe von verschiedenen Firmen oder von denselben, aber anderer Lieferungszeit, auch verschiedene Durchlässigkeitseffekte haben können.

Unter gewissen Umständen können wir auch einen streng monochromatischen Lichtfilter herstellen. Nehmen wir den Fall an, daß wir eine Lichtquelle besitzen, die ein Linienspektrum aussendet,

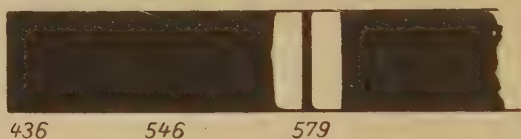


Fig. 1079.

wobei die Linien ziemlich weit voneinander entfernt sind. Als Beispiel kann uns die Uviol- oder Quarzlampe dienen. Bekanntlich besteht ihr Spektrum aus den Linien 579 (gelb), 546 (grün), 492 (blaugrün, sehr schwach), 436 (blau) und 405-8 (violett) im sichtbaren Teile des Spektrums. Nehmen wir einen Lichtfilter, dessen Durchlässigkeitsgebiet mit irgendeiner von diesen Linien zusammenfällt und das sich nicht so weit erstreckt, daß es in die nebenliegenden Linien eingreift, so wird nur das Licht einer Linie durchgelassen, d. h. wir erhalten ein streng monochromatisches Licht von der entsprechenden Wellenlänge. Erläutern wir das an einer Zeichnung. In der Fig. 1079 sind die Quecksilberlinien aufgezeichnet und verdunkelt ist das Gebiet der Strahlen, die vom Lichtfilter absorbiert werden. Wie zu ersehen, fällt nur eine, die gelbe Linie (579) in das Durchlässigkeitsgebiet, nur ihr Licht allein wird vom Filter durchgelassen und wir bekommen auf diese Weise das reine, streng monochromatische gelbe Licht von der Wellenlänge 579 $m\mu$. Für kontinuierliches Licht wäre dieser Körper als Filter unbrauchbar, weil er ein zu breites Spektralgebiet durchläßt. Derartige monochromatische Lichtfilter für das Quecksilberbogenlicht, wo die Linien genügend weit voneinander entfernt sind, ist relativ leicht

herzustellen (s. Tabelle 3). Nimmt man aber andere Lichtquellen, wo die Linien dichter aneinander liegen, so wird die Sache sofort viel komplizierter. Je nach der Art der Körper, die zur Herstellung der Lichtfilter verwendet werden, können wir diese in gasförmige, flüssige und harte oder feste Lichtfilter einteilen. Die gasförmigen sind am schwierigsten herzustellen und werden auch nur in äußerst seltenen Fällen benutzt, wo die anderen Filter ganz versagen.

Von den flüssigen Filtern werden in erster Linie die wässerigen Lösungen von Farbstoffen und Salzen benutzt. Viel seltener kommen die organischen Lösungsmittel zur Verwendung. Tabellarische Angaben der zufälligen Absorptionsspektren der Farbstofflösungen sind von geringem Wert, weil dieselben sich sehr stark mit der Konzentration und Schichtdicke ändern. In der Gelatine tritt meistens noch eine geringe Verschiebung des ganzen Spektrums auf. Von den harten Filtern kommen in erster Linie die gefärbten Gläser, dann die gefärbten Gelatineglasfilter in Betracht. Sehr selten werden die gefärbten Kollodium- oder Zelluloidfilter benutzt. Nach dieser kurzen Einleitung gehen wir zur detaillierten Beschreibung der Herstellungsmethoden und optischen Eigenschaften der verschiedenen Filterklassen über.

Über die weitere Einteilung der Filter in „selektive“, „komplementäre“ und „Löschfilter“ wird im Laufe dieses Kapitels näher berichtet.

I. Harte und flüssige Lichtfilter.

1. Glasfilter.

Die idealsten Lichtfilter wären die aus den entsprechend gefärbten Gläsern. Denn sie wären unveränderlich, ließen sich standardisieren und ständen für den allgemeinen Gebrauch als Massenfabrikat zur Verfügung. Dadurch wäre eine Vereinheitlichung in der Versuchsmethodik der Lichtforschung aller Art eingeführt, was von einer enormen Bedeutung für ihre Entwicklung wäre. Derartige ideale und universale Lichtfilter besitzen wir noch nicht; aber wir sind schon auf dem Wege, dieses Ziel zu erreichen. Noch vor einigen Jahren besaßen wir nur einige Sorten der sogenannten gefärbten Gläser, wie z. B. hellrotes Glas, blaues Kobaltglas und einige Sorten von gelben und grünen Gläsern. Diese gefärbten Gläser konnten auf alles einen Anspruch haben, nur nicht auf Lichtfilter, sogar qualitativer Art. In der letzten Zeit hat die Firma *Schott* in Jena und die Sendlinger Optischen Glaswerke (Berlin) sich zur Aufgabe gestellt, quantitative Glaslichtfilter herzustellen und sie haben schon manche wichtige Erfolge dabei erzielt. Das ist bei weitem noch nicht das, was wir brauchen, aber das ist unbedingt als ein großer Schritt vorwärts zur Lösung

dieses Problems zu bezeichnen und manche von diesen Filtern können schon in ihrer jetzigen Form für die quantitativen Messungen benutzt werden; andere können wiederum durch Hinzugabe der entsprechenden Farbgelatinefilter oder flüssiger Filter verbessert und somit auch brauchbar gemacht werden.

Die detaillierte Beschreibung dieser Glasfilter und ihrer Kombinationen mit den Gelatine- oder Flüssigkeitsfiltern erfolgt weiter unten.

Jetzt gehen wir zu der Beschreibung der Herstellung der Gelatineglasfilter, Flüssigkeits- und Gasfilter über. Hierbei sei noch bemerkt, daß die amerikanische photographische Firma „*Eastman-Kodak-Company*“, Rochester, NY, eine Reihe von Gelatinefiltern in den Handel gebracht hat. Diese werden in Form von gefärbtem Film oder auf Glas aufgetragen geliefert. Sie dienen meistens für photographische Zwecke, wo es sich um kurze und relativ sehr schwache Belichtungen handelt. Ob sie auch für starke und langdauernde Belichtungsversuche geeignet sein werden, ist noch eine große Frage, denn die meisten Farbstoffe erleiden mit der Zeit bei starker langer Belichtung irgendeine chemische Veränderung, sie bleichen aus oder erleiden eine Farbtonänderung. Jedenfalls müssen diese Filter vor ihrem Gebrauch in diesem Sinne ausprobiert werden.

2. Herstellung der Gelatinefilter.

Zur Herstellung von Gelatinefarbfiltern hat sich folgendes Verfahren als gut erwiesen. Man schneidet reine Gelatine von guter Sorte in kleine Stücke und gießt darauf so viel Wasser, wie es einer 6%igen, höchstens 8%igen Lösung entspricht und läßt über Nacht stehen. Man muß darauf achten, daß die Gelatine vollständig mit Wasser bedeckt ist. Die Gelatine quillt auf; dann wird sie bei etwa 45 bis 50° aufgelöst. In diese Lösung bringt man Tierkohle (oder andere gut adsorbierend wirkende Kohle) hinein. Es ist ratsam die Kohle vorher in reinem destillierten Wasser durch Aufschlemmen und Dekantieren von den sehr feinen Suspensionen, die durch ein Filter durchgehen, zu befreien. Falls die Gelatine nicht von der besten Sorte ist, wie z. B. von Winterthur, Nelson oder ähnlichen, so läßt man sie nach dem Schmelzen bei der Temperatur von etwa 50° ein bis zwei Tage in einem Zylinder ruhig stehen. Dann scheiden sich verschiedene Verunreinigungen aus, indem die einen oben, die andern unten sich ansammeln. Nach dem Erkalten nimmt man die Gelatinesülze aus dem Zylinder heraus, was durch leises Anwärmen der Wände leicht ausgeführt werden kann, und schneidet den oberen und unteren Teil ab. Den reinen mittleren Teil schmilzt man wieder, fügt die Kohle hinzu, schüttelt stark eine Zeitlang und filtriert nachher unter einer Saug-

pumpe die Gelatine von der Kohle ab. Falls die Kohle durchläuft, so nimmt man mehrere Papierschichten und filtriert mehreremal. Die Filtration muß bei derselben Temperatur von 50° durchgeführt werden. Und da das Filtrieren eine geraume Zeit erfordert, so ist es zweckmäßiger, den Trichter mit einem Blechmantel W zu umgeben, in dem sich warmes Wasser befindet. In der Fig. 1080 ist eine solche Versuchsanordnung abgebildet. Das Wasser im Mantel kann entweder direkt durch einen Brenner angewärmt werden oder man kann die im Kapitel V, 3, Teil I, beschriebenen Wärmevorrichtungen anwenden, falls es sich um große Mengen und langdauernde Filtration handelt.

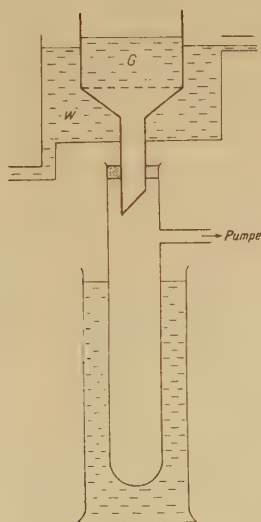


Fig. 1080. Gelatinefiltrierapparat.

Ein Zusatz von geringen Mengen von Saponin oder Alkohol zwecks Reinigung der Gelatine hat keine besonderen Vorzüge ergeben.

Die so gereinigte Gelatine kann weiter zur Herstellung von Farbgelatine verwendet werden.

Zu der gereinigten Gelatinelösung setzt man Farbstofflösung in solcher Menge hinzu, daß eine 4%ige Gelatinelösung entsteht. Diese gießt man auf eine gut mit Kalilauge und Aceton gereinigte Glasplatte. Am besten sind dazu die guten photographischen Platten oder noch besser Spiegelglasplatten zu verwenden. Man legt sie vorher auf eine warme Fläche (elektrische Heizplatte) und gießt darauf so viel von der gefärbten Gelatinelösung, daß gerade die ganze Platte ohne Überschuß mit Gelatine bedeckt wird und die Gelatine sich gleichmäßig verteilt. Nachdem legt man die Platte mit

der warmen flüssigen Gelatine auf eine Marmorplatte *P* (s. Fig. 1081) von etwa 3 cm Dicke (die Flächengröße nach Bedarf), die mittels Libellen genau horizontal aufgestellt ist, und läßt die Gelatine erstarren. Bei 4%iger Gelatine genügt schon 1 cm³ auf etwa 16 cm² Fläche. Die Marmorplatte wird mit einem Kartondeckel *K* bedeckt, der von beiden Seiten mit dünnem feinem Mull *M* bedeckt ist. Dadurch wird verhütet, daß die Platte sich mit Staub bedeckt. Um den Prozeß der Trocknung zu beschleunigen, wird von einer Seite ein Ventilator aufgestellt. Durch den schwachen Luftzug wird der Prozeß der Trocknung stark beschleunigt, ohne daß die Oberfläche der Gelatinegallerte irgendeinen Schaden, d. h. Veränderung erleidet. Besonders muß man darauf achten, daß die Gelatine sich nicht kräust. Die Platte nach dem Trocknen muß eine optisch klare Schicht ergeben. Zuerst muß man sich einüben, mit reiner Gelatine gute klare Platten zu bekommen, und dann schreitet man zu der

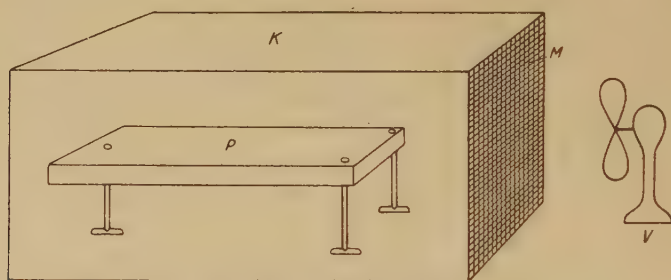


Fig. 1081. Marmorplatte zum Trocknen der Gelatinefilter.

Herstellung der farbigen Schichten. Die Hauptschwierigkeit besteht in der Auffindung der geeigneten Farbstoffgemische. Denn wenn ein Farbstoffgemisch auch optisch gut ist, d. h. die gewünschte monochromatische Durchlässigkeit besitzt, so brauchen die beiden Farbstoffe in der Gelatine sich nicht vertragen, d. h. der eine Farbstoff kann sich ausscheiden oder das Gemisch wird trübe oder verändert sich später im Lichte. Zuerst sucht man sich das geeignete Farbstoffgemisch mit einem Spektroskop oder auch Spektrograph aus, falls es sich um das unsichtbare Strahlengebiet handelt, dann präpariert man die Gelatineplatten, schmiert die Gelatineoberfläche mit Canadabalsam, bedeckt mit einer anderen Glasplatte und verklebt die Ränder mit Papier. Beim Verkitten mit Canadabalsam muß man darauf achten, daß keine Luftblasen zwischen den Platten entstehen. Zum Trocknen legt man auf die Platten ein Gewicht von etwa 1 kg auf und läßt die Platten etwa ein bis zwei Wochen trocknen. Dann bedeckt man eine Hälfte mit einer Metallplatte, die andere setzt man auf einige Tage der Sonnen-

wirkung aus. Erfolgt keine Veränderung der Farbenhelligkeit oder des Farbtons, so ist der Filter gut und man mißt seine Durchlässigkeiten mittels des Spektrophotometers von *König-Martens-Grünbaum* (siehe Kapitel V, c, Teil III).

Die Konzentration des Farbstoffes bei der Berechnung der Absorptions-Konstanten nimmt man am zweckmäßigsten in Milligrammen pro Quadratcentimeter. Auch die Gelatinekonzentration ist ratsam, ebenso zu messen. Wie die Erfahrung gezeigt hat, schwankt die Konzentration des Farbstoffes von 0.1 bis 1.0 *mg* (also durchschnittlich 0.5 *mg*) und die Gelatine etwa von 6 bis 8 *mg* pro Quadratcentimeter Glasoberfläche. Durch Ausmessung des Filters an verschiedenen Stellen überzeugt man sich von der gleichmäßigen Verteilung des Farbstoffes auf der ganzen Oberfläche der Platte, d. h. ihrer optischen Homogenität.

Falls zwei Farbstoffe sich nicht vertragen, aber ihre Kombination optisch gut ist, so präpariert man zwei Platten und legt sie aufeinander, mit den Gelatineoberflächen, die vorher mit Canada-



Fig. 1082. Zweigelatineglasfilter *a* und *b*, mit Canadabalsamschicht *k* optisch homogen gemacht.

balsam beschmiert worden sind, zusammen. Am zweckmäßigsten ist, die Glasfarbfilter mit Hilfe der Gelatinefilter ein wenig im gewünschten Sinne zu korrigieren.

Das Schmieren mit dem Canadabalsam bezweckt die Herbeiführung einer vollständigen optischen Homogenität. Erläutern wir dies an einer Zeichnung. In der Fig. 1082 sind zwei Platten *a* und *b* abgebildet, die einander mit ihren Gelatineflächen zugekehrt sind.

Beim Durchschauen durch solche Platten hätten wir nicht immer scharfe Konturen des Gegenstandes bekommen. Befindet sich aber zwischen ihnen eine Schicht *K* von Canadabalsam, dessen Brechungsexponent ungefähr dem des Glases und der Gelatine gleich ist, so verschwindet diese optische Inhomogenität. Als Effekt resultiert dasselbe, als ob der ganze Raum zwischen den beiden Platten nur mit Gelatine ausgefüllt wäre. Falls aber die Gelatine selbst irgendwelche Verunreinigungen enthält, die Schlieren geben, so bleibt die Inhomogenität auch nach dem Schmieren mit Canadabalsam. Deshalb muß die Gelatine vorher gut gereinigt werden.

Es hat wenig Sinn, irgendwelche genauere Angaben über die Farbstoffkombination zu geben, da jeder Forscher eigene Wünsche über die Durchlässigkeitsgebiete besitzt. Außerdem sind die Farbstoffe verschiedener Herkunft, wenn auch gleicher Benennung, nicht gleich wie gesagt, in ihren optischen Eigenschaften. Darum ist es ratsamer, daß jeder sich selbst die Filter herstellt und ausmißt (vgl. auch das Kapitel über Flüssigkeitsfilter).

3. Metallfolienfilter.

Es gibt noch eine Art von festen Lichtfiltern und das sind die dünnen Folien von verschiedenen Metallen. Dank den Untersuchungen von *K. Lauch*, *W. Ruppert*¹⁾, *K. Müller*²⁾, *Rütten*³⁾ sind wir imstande, heutzutage dünne Folien von etwa 5 bis 50 $m\mu$ Dicke verschiedener Elemente, wie Silber, Gold, Se, Te, Cu, Ni, Pt, Kohle, herzustellen. Diese Folien zeichnen sich durch ihre relativ große Elastizität, Festigkeit und Haltbarkeit aus. Sie können ganz frei auf einen Rahmen aufgespannt oder auf irgendwelche durchsichtige Unterlage, wie Quarz usw., aufgetragen werden. Alle diese Folien zeigen die jedem Metall charakteristische Farbe, die infolge der starken Absorption sehr stark mit der Schichtdicke variiert. Diese Färbung zeigt eine selektive Durchlässigkeit, die man auf die bekannte Weise ausmessen kann. Es ist nicht ausgeschlossen, daß man mit Hilfe dieser Metallfolien gute Lichtfilter herstellen wird können. Bisher sind in dieser Richtung noch keine Versuche gemacht worden. Nur *Wood* hat gezeigt, daß dünne Schichten von Silber sehr stark im Ultraviolett von etwa 400 bis etwa 240 $m\mu$ durchlässig sind, so daß das Silber für dieses Gebiet als ein Filter dienen könnte. Bei sehr dünnen Schichten läßt es auch einen Teil der sichtbaren Strahlen durch. Es ist anzunehmen, daß bei der Nachprüfung aller anderen Metalle in dieser Hinsicht (aus denen man dünne Folien herstellen kann), manche gute Lichtfilter, besonders im äußersten Ultraviolett und Ultrarot von 0·8 bis 2·7 μ sich ergeben werden. Die bisherigen Folien (runde Scheiben) hatten kleine Dimensionen, so etwa von 5 bis 0·5 cm Durchmesser. Aber es ist anzunehmen, daß man auch viel größere Flächen herstellen lernen wird. Auch in Ultrarot zeigen sie eine gute Durchlässigkeit.

Bisher wurden sie auf zweierlei Art hergestellt: Durch kathodische Zerstäubung des entsprechenden Metalls auf eine Kristallfläche, die später aufgelöst wurde oder durch elektrolytisches Abscheiden.

¹⁾ *K. Lauch* und *W. Ruppert*: Phys. Zeitschr. **27**. 452 (1926).

²⁾ *K. Müller*: Berl. Akad. **25**. 464 (1925).

³⁾ *E. Rütten*: Zeitschr. f. Physik, **60**. 1, 69 (1930); Gesch. Entw. s. Handb. Exp. Phys. I. 402 (1926).

4. Flüssigkeitsfilter.

Die Flüssigkeitsfilter stellt man auf diese Weise her, daß man verschieden gefärbte Lösungen zusammenstellt und dabei so, daß sie nur irgendein schmales Spektralgebiet durchlassen. Diese Durchlässigkeit ist von der Konzentration der angewandten Körper und der Schichtdicke des Gefäßes abhängig. Die letztere ist bei demselben Gefäße nicht variabel. Bisher hat man dazu die viereckigen *Leybolds*chen Gefäße von der in der Fig. 1083 gezeichneten Form verwendet. Sie werden von beliebigen Dimensionen geliefert. Sie können auch doppelwandig sein (Form *b*), für zwei Flüssigkeiten, die sich nicht mischen und sind relativ kostspielig; sie haben noch den Nachteil, daß sie nicht besonders widerstandsfähig sind. Die Salzlösungen und Säuren wirken auf den Kitt und sie springen mit der Zeit von selbst. Man kann dies bis zu einem gewissen Grade auf die Weise verhüten, daß man die Ränder von innen mit einer

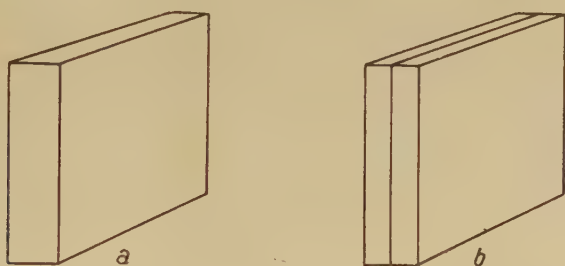


Fig. 1083. *Leybolds* rechteckige Lichtabsorptionsgefäße.

dünnen Schicht von Canadabalsam, Paraffin oder Wachs bedeckt. Viel geeigneter für diese Zwecke ist das Porzellanlichtfiltergefäß von *Zeiss*, das in der Fig. 1084 abgebildet ist. Es besteht aus einem Porzellanzylinder *a*, der von beiden Seiten mit planparallelen Platten verschlossen werden kann. Diese Platten können aus einfachem Glas, Uviolglas, Quarz oder aus gefärbten Glasfilterscheiben bestehen. Mittels der Schrauben können diese dicht an den Porzellankörper befestigt werden. Durch den Tubus *b* in dem Porzellanzylinder wird die Filterflüssigkeit hereingegossen oder entfernt. Derartige Filtergefäße gibt es von verschiedenen Größen.

Wie zu ersehen, sind die Vorzüge dieser Filtergefäße sehr groß. Infolge ihrer leichten Auseinandernehmbarkeit kann man sie gut auswaschen, was bei Verwendung von Anilinfarbstoffen von großer Wichtigkeit ist. Durch Auswechslung der Verschlußplatten kann man sie nach Bedarf auch für das äußerste Ultraviolett verwenden. Durch Verschluß des Tubus wird die Verdampfung der Flüssigkeit verhindert. Auch organische Lösungsmittel können

benutzt werden, nur die Verdichtungsgummiringe werden dann öfters ausgewechselt werden müssen. Auch der Preis ist, mit Ausnahme von dem Fall, wo als Verschlußplatten Quarzplatten genommen werden, die einen hohen Preis haben, ein relativ niedriger. Dieses Gefäß ist so konstruiert, daß es auch auf die optische Bank bequem placiert werden kann.

Die Herstellung der Filter selbst geschieht auf die Weise, daß man zuerst eine Reihe von Farbstoffen spektroskopisch oder was noch besser ist, spektrophotographisch, untersucht und daraus die wählt, die für den entsprechenden Fall passend sind. Wenn es sich um das Ultraviolett oder Ultrarot handelt, so muß man die Durchlässigkeiten der Farbstoffe mittels Quarzspektrograph von *Hilger* (siehe Kapitel 2, Teil III) erforschen. Nachher kombiniert man die Farbstoffe so, daß sie einen relativ sehr engen Streifen des



Fig. 1084. Porzellanlichtfiltergefäß nach *Zeiss*.

Spektrums durchlassen. Falls die Farbstoffe aus irgendwelchen Gründen nicht mischbar sind, so verwendet man einen Doppeltrog oder zwei getrennte Tröge. Nachdem mißt man quantitativ die Durchlässigkeit in diesem Gebiete für jede Wellenlänge mit dem Spektralphotometer von *König-Martens-Grünbaum* (siehe darüber Kapitel V, c, Teil III).

Handelt es sich um den ultravioletten Teil, so verwendet man eine von den im Kapitel V, Teil III, beschriebenen oder angegebenen Methoden zur Ausmessung der Durchlässigkeit.

Irgendwelche genaue Rezepte anzugeben, hat wenig Sinn, weil jeder Forscher ein Filter für das Gebiet des Spektrums benutzt, welches er für die momentan zu untersuchende Reaktion braucht.

Andrerseits, wie die langjährige Erfahrung gezeigt hat, ergeben die Farbstoffe des gleichen Namens, aber von verschiedenen Firmen oder auch von denselben, aber zu anderer Zeit gelieferten, nicht immer die gleiche Absorption. Deshalb wird sich jeder

Forscher die Filter selbst herstellen und auch jedesmal selbst ausmessen müssen. Es ist ratsamer, die Farbstoffe mit dem Quarzspektrographen photographisch zu untersuchen, weil viele Farbstoffe auch eine Durchlässigkeit im Ultraviolett besitzen und die Unkenntnis dieser Eigenschaft kann bei Untersuchungen zu falschen Schlußfolgerungen führen. So sind z. B. der grüne Farbstoff p-Nitrosodimethylanilin und viele gelbe Farbstoffe im Ultraviolett stark durchlässig und man kann eine photochemische oder photographische Wirkung unter dem Einfluß des Ultravioletts bekommen und sie ganz falsch deuten. Ebenso muß auch auf die Konzentrationen Rücksicht genommen werden; z. B. viele rote Farbstoffe lassen bei schwächeren Konzentrationen auch Violett durch. Am einfachsten ist das so zu prüfen, daß man die Lösung an das Quecksilberbogenlicht bringt. Läßt sie Violett durch, so erscheint sie auch violett gefärbt, weil im Quecksilberbogenlicht das Rot fehlt und umgekehrt viele violettblaue Farbstoffe das Rot durchlassen. Das Lithiumcarmin z. B. läßt fast alle Strahlen durch und kann nicht als Filter gebraucht werden. Weiter muß auch darauf geachtet werden, daß manche Farbstoffe zu ihrer guten Auflösung alkalischen oder sauren Zusatz erfordern. Äsculin muß alkalisch sein, am besten ist Ammoniak zu verwenden. Chininsulfat muß Schwefelsäure haben usw. Weiter muß beachtet werden, daß in der Gelatine (als Medium) manche Farbstoffe ihre Absorption ein wenig ändern.

Über die Herstellung der Absorptionsspektren bei verschiedenen Konzentrationen und Schichtdicken siehe Kapitel 2, Teil III.

5. Gasfarbfilter.

Derartige Filter haben eine sehr beschränkte Anwendungsmöglichkeit, aus dem einfachen Grund, weil man sehr wenig gefärbte Gase besitzt und dazu kommt noch die schwere Handhabung mit ihnen. Als farbige Gase kommen in Betracht: Chlor, Brom, Jod, Stickstoffdioxyd (NO_2).

Von diesen sind bisher für die Herstellung der Lichtfilter nur die ersten zwei benutzt worden. Wie die Versuche von N. Peskow gezeigt haben, lassen die beiden Gase das Licht im Ultraviolett stark, aber verschieden durch. Es läßt sich deshalb eine Mischung der beiden Gase zusammenstellen, die bei bestimmten Konzentrationen und Schichtdicken ein sehr schmales Gebiet im Ultraviolett, von 250 bis 240 $m\mu$ stark durchläßt. Die Herstellung dieses Lichtfilters ist mit großen Schwierigkeiten verbunden. Es ist schwer, in der Mischung der beiden Gase ihre Konzentrationen einzeln quantitativ zu bestimmen und auch nicht wenig schwer ist die Lichtabsorptionskonstante in diesem Strahlungsgebiet quantitativ zu messen. Als Lichtfiltergefäß muß ein Quarzgefäß

dienen, das von beiden Seiten mit angeschmolzenen planparallelen Quarzplatten verschlossen ist. Die Herstellung derartiger Gefäße ist mit großen Schwierigkeiten und mit großen Ausgaben verbunden. Man könnte zu diesem Zwecke auch die Porzellanfiltergefäße von *Zeiss* benutzen, falls man eine Verdichtungssubstanz finden könnte, die von Chlor und Brom nicht angegriffen wird. Es ist selbstverständlich, daß auch für gute Reinigung der beiden Gase gesorgt werden muß. Näheres darüber findet der Leser in der entsprechenden Abhandlung von *Peskow*¹⁾. Derartige Lichtfilter werden nur im Falle der äußersten Not, wo man keine anderen herstellen kann, benutzt. Wie gesagt, kann aber die Lösung dieses Problem in den Metallfoliefiltern gefunden werden und die Anwendung der Gasfarbfilter wird dann überflüssig werden.

II. Glasfilter von Schott und Goerz (SOG.) und ihre Handhabung.

1. Einleitung.

In diesem Kapitel sind eine Reihe von Filtern, die von der Firma *Schott* in Jena und den Sendlinger Optischen Glaswerken (vorm. Goerz) in Berlin-Zehlendorf (abgekürzt SOG.) in den Handel gebracht worden sind, näher beschrieben. Es sind Messungen der Durchlässigkeiten für jede Filtersorte für eine Schichtdicke von meistens 1 mm tabellarisch angegeben und auch graphisch dargestellt. Für andere Schichtdicken sind nur die Durchlässigkeitskurve und die Berechnungsmethode angegeben. Die graphische Einteilung erfolgt zwecks Übersichtlichkeit nach einem willkürlichen Maßstabe. Der geschwärzte ist der absorbierte und der nicht geschwärzte der durchgelassene Teil des Spektrums von 280 bis 3000 μ . Die Durchlässigkeiten sind als Ordinate und die Wellenlängen in Millimikronen als Abszisse genommen. Die Berechnung einer Durchlässigkeit für eine andere Schichtdicke D_2 , bei derselben Wellenlänge, erfolgt nach der Formel

$$D_2 = D_1^d,$$

wo D_2 die gesuchte Durchlässigkeit bei der Schichtdicke von d -Millimeter und D_1 , die bei 1 mm gemessen ist. Außerdem muß noch die Durchlässigkeit mit dem Reflexionskoeffizienten R multipliziert werden, um den wahren Wert der Durchlässigkeit zu erhalten. Falls zwei Filter von Durchlässigkeiten D_2 und D_1 kombiniert werden, so wird die gemeinsame Durchlässigkeit D_3 für dieselbe Wellenlänge gleich

$$D_3 = D_2 \times D_1$$

sein.

¹⁾ N. v. *Peskow*: Journ. russ. phys.-chem. Ges. **47**. 918 (1915). Kurzer Bericht darüber von *J. Plotnikow*: Zeitschr. f. wiss. Photogr. **18**. 227 (1919).

Vor dem Gebrauch muß jeder Filter auf seine optische Homogenität geprüft werden, d. h. ob er auf seiner ganzen Fläche dieselbe Durchlässigkeit besitzt. Dies kann man entweder mit dem Spektralphotometer oder mit dem *Krüss*-Colorimeter auf die beschriebene Weise (siehe Kapitel 5c und 6 (2), Teil III, ausführen. Die inhomogenen Filter müssen durch andere bessere ersetzt werden. Falls der Filter für den gewünschten Spektralbereich nicht die gewünschte Monochromasie zeigt, so muß man ihn mit Hilfe der Gelatineglasfilter oder durch Kombination mit anderen Glasfiltern oder Flüssigkeitsfiltern korrigieren, d. h. ein Ergänzungsfilter herstellen, und zusammen die beiden Filter ausmessen. Für das sichtbare Licht kann das mit dem Spektralphotometer und für das Ultraviolett mit dem Spektrographen nach der photographischen Methode (siehe Kapitel 5d, Teil III), oder nach der fluorometrischen Methode [siehe Kapitel 6 (5), Teil III] geschehen. Im folgenden sind auch verschiedene charakteristische Kombinationen der Filter miteinander angegeben. Da jeder neue Platten- und Guß immer Abweichungen in der Durchlässigkeit geben kann, so ist zu empfehlen, bei jeder Bestellung von der Firma auch die Messungsprotokolle der Durchlässigkeit für jede Filterplatte zu fordern.

2. Ultraviolettfilter.

Diese Filterklasse können wir in zwei Typen einteilen. Zu dem ersten gehören die ultraviolettdurchlässigen Filter (kurz Ultraviolettfilter genannt) und zu dem zweiten die ultraviolett- absorbierenden, die wir als „Löschfilter“ bezeichnen werden.

a) Ultraviolettdurchlässige Filter.

Zum Unterschiede zu den anderen Filtern ist man hier im Besitze mancher Filter, die ziemlich enge Spektralbereiche im Ultraviolett durchlassen. Solche Filter bezeichnen wir als „s e l e k t i v e“ Filter. Da das Ultraviolettlicht für Fluoreszenzversuche aller Art, für photochemische und photographische Versuche von besonderer Bedeutung geworden ist, so ist es auch von besonderem Werte, daß wir zur Isolierung dieser Strahlen gute Glasfilter besitzen. In den Tabellen 7 bis 10 und Diagrammen Fig. 1085 bis 1088 sind drei Ultraviolettfilter angegeben, von denen der erste, das sogenannte „Ultraviolett-schwarzglas“ (UVS.) von SOG., der beste ist. Die anderen zwei lassen außerdem auch noch etwas Rot durch. Für manche analytische Fluoreszenzversuche ist das manchmal sogar von Vorteil. Denn man bekommt noch charakteristischere rotbraune Effekte, die zur Charakteristik mancher Stoffe sehr notwendig sind. Ist es aber unbedingt notwendig, rotfreies ultraviolettes Licht zu haben, so nimmt man entweder den ersten

Filter oder läßt das Licht noch eine Kupfersulfatlösung passieren, die das Rote absorbiert und das Ultraviolett ungehindert durchläßt. Der erste Filter läßt auch Spuren von Violett ganz an der Grenze des sichtbaren Teiles durch. Sollte es bei manchen Versuchen, z. B. optischen Messungen störend wirken, so nimmt man 4 mm dicke Platten von diesem Glase. Dieses Glas schwächt zwar auch die Intensität von Ultraviolett, aber dafür läßt das Violett gar nicht mehr durch. Dieses Glas ist ein idealer selektiver Filter zur Isolierung des monochromatischen ultravioletten Lichtes von der Linie 366 $m\mu$ des Quecksilberbogenlichtes.

Diese Nickeloxydgläser sind gegen Erwärmung sehr empfindlich. Durch das von ihnen absorbierte Licht steigt ihre Temperatur bedeutend und sie springen sehr leicht. Deshalb muß man sie mit Ventilatorluftzug oder mit durchfließendem Wasser gut kühlen. Einen Filter, der nur das physiologische Ultraviolett (320—280 $m\mu$), das das Erythem hervorruft, durchläßt, besitzen wir leider noch nicht.

TABELLE 7.
UV.-Schwarzglas
(UVS.) von SOG.
Dicke 2 mm.

Wellenlänge in $m\mu$	Durchlässigkeit D
750	0.00
700	0.00
650	0.00
600	0.00
550	0.00
500	0.00
450	0.00
400	0.02
380	0.55
360	0.80
350	0.81
340	0.75
320	0.30
300	0.00
250	0.00

Dieser Filter ist wohl von allen selektiven ultraviolettdurchlässigen Filter als der beste anzusehen, weil bei ihm vollständig das Rot fehlt. Das Violett bei 400 $m\mu$ ist sehr schwach. Zur Isolierung der ultravioletten Linie 366 $m\mu$ bei der Quarz- oder Uviolampe ist er deshalb sehr geeignet. Ein noch dickerer Filter wird auch das schwache Violett bei 400 $m\mu$ ganz zum Verschwinden bringen. Die Resultate der Messungen der Tabelle 7 sind in dem Diagramm Fig. 1085 wiedergegeben.

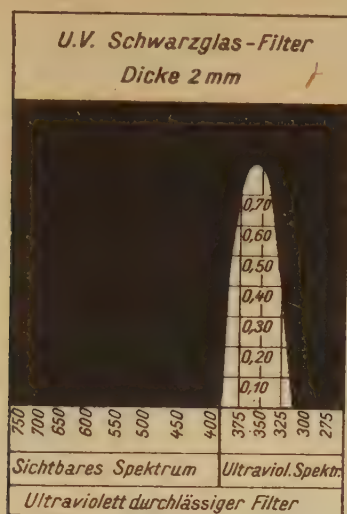


Fig. 1085.

TABELLE 8.

Ultraviolettfilter UG.1.

Spezifisches Gewicht 2.77, Haltbarkeit 2 bis 3.

Reflexionsfaktor 0.911.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellen- länge in $m\mu$	D_1	Wellen- länge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.22
302	0.17	950	0.11
312	0.37	1050	0.07
334	0.69	1150	0.05
366	0.85	1300	0.04
405	0.08	1450	0.04
436	0.00	1600	0.03
480	0.00	1300	0.04
509	0.00	2000	0.04
546	0.00	2200	0.06
578	0.00	2400	0.11
644	0.00	2600	0.15
700	0.01	2800	0.19
775	0.34	3000	0.17

In der Fig. 1086 sind die Resultate dieser Messungen graphisch wiedergegeben.

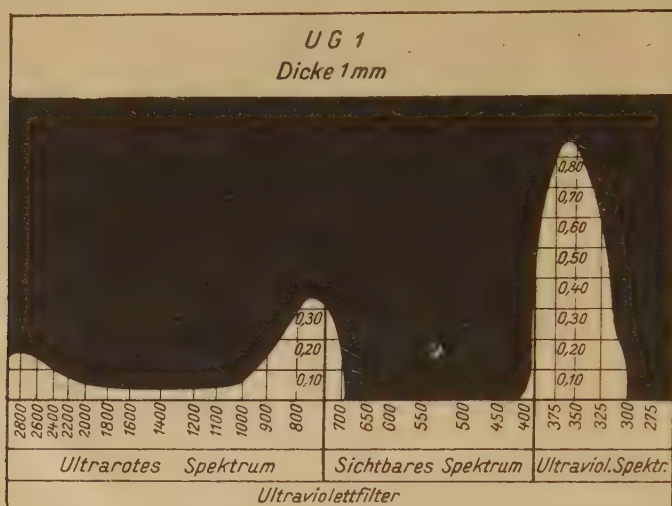


Fig. 1086.

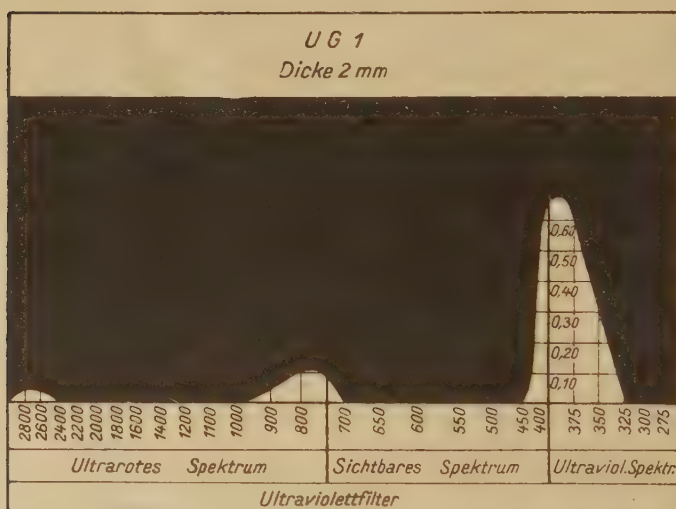


Fig. 1087.

In der Fig. 1087 sind die Durchlässigkeiten D_2 für 2 mm dicke Platten angegeben, die aus den Messungen D_1 der Tabelle 8 nach der Formel

$$D_2 = D_1^2$$

berechnet worden sind.

TABELLE 9.

Ultraviolettfilter UG.2.

Spezifisches Gewicht 2·57, Haltbarkeit 3.

Reflexionsvermögen 0·912.

 D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellen- länge in $m\mu$	D_1	Wellen- länge in $m\mu$	D_1
281	0·00	850	0·19
302	0·08	950	0·12
312	0·47	1050	0·09
334	0·79	1150	0·07
366	0·87	1300	0·06
405	0·03	1450	0·06
436	0·00	1600	0·06
480	0·00	1800	0·06
509	0·00	2000	0·06
546	0·00	2200	0·08
578	0·00	2400	0·11
644	0·00	2600	0·17
700	0·12	2800	0·22
775	0·30	3000	0·19

In der Fig. 1088 sind die Resultate dieser Messungen graphisch dargestellt.

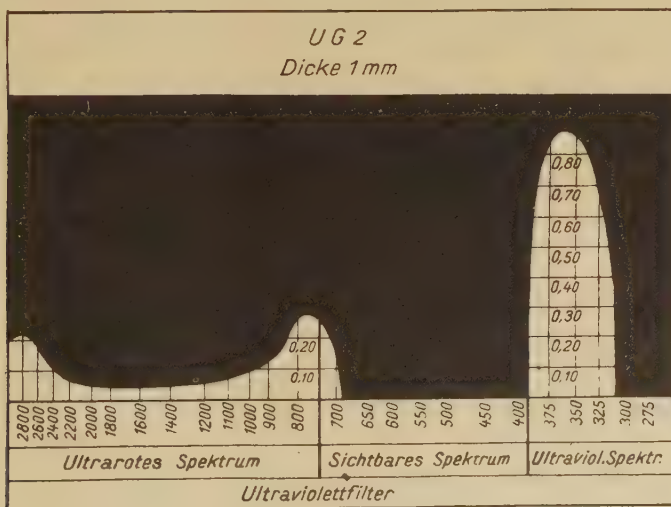


Fig. 1088.

TABELLE 10.

UG. 3.

Blau ultraviolettglas.

 λ = Wellenlänge. D = Durchlässigkeit.

Andere Angaben fehlen.

λ in $m\mu$	D	λ in $m\mu$	D
281	—	480	0.16
302	—	509	0.12
312	0.03	546	0.14
334	0.55	578	0.20
366	0.95	644	0.35
405	0.89	700	0.45
436	0.50	775	?

Von allen UG.-Gläsern ist das das schlechteste. Das Maximum seiner Durchlässigkeit liegt zwar im Ultraviolett bei 366 $m\mu$, aber zu gleicher Zeit lässt es zu viel von Blau, Violett, und von Gelb beginnt die Durchlässigkeit wieder zu steigen. Es ist auch vorläufig schwer zu sagen, in welcher Kombination mit anderen Filtern es als selektiver Filter auftreten könnte. Dieser Filter gehört zu den neueren Gläsern von *Schott* und es fehlen auch nähere Angaben über seine Eigenschaften; ebenso auch über seine Durchlässigkeit im ultrarotem Gebiete.

b) Filterkombinationen.

Man kann den ultravioletten Streifen noch schmaler machen, indem man den UG.-1- oder UVS.-Filter mit dem GG.-2- oder Sin-Filter kombiniert. Die beiden letzten sind farblos und schneiden hauptsächlich den ultravioletten Teil des Spektrums ab. Von etwa 370 $m\mu$ wird erst das Ultraviolett durchgelassen. Kombiniert mit dem UG. 1 oder UVS. erhält man nur den schmalen Streifen von 400 bis 370 $m\mu$. Das Maximum liegt etwa bei 380 bis 375 $m\mu$. Nimmt man den UG.-2-Filter, so wird dasselbe Strahlengebiet, aber verstärkt durchgelassen. Möchte man noch die roten Strahlen eliminieren, so benutzt man das Kupfersulfatfilter.

In den Tabellen 11 bis 13 sind die Durchlässigkeiten und in den Fig. 1089 bis 1093 die Diagramme dazu angegeben. Vergleicht man diese Diagramme mit denen von UG. 1, UG. 2 oder UVS., so treten die Eigenschaften der Kombinationen:

UG. 1 + GG. 2 (oder Sin)

UG. 2 + GG. 2 (oder Sin)

UVS. + GG. 2 (oder Sin)

klar hervor.

c) Ultraviolett durchlässige Gläser.

1. Quarz ist am besten durchlässig im Ultraviolett. Seine Durchlässigkeit erstreckt sich bis etwa 185 $m\mu$. Unter 300 $m\mu$ läßt es noch etwa 92% durch; in 1 mm Schichtdicke ist noch bis 160 $m\mu$ durchlässig. Ähnliche Durchlässigkeit besitzt auch Lithiumfluorid (*Krist.*).

2. Uviolglas von Schott ist bis 250 $m\mu$ durchlässig.

3. Corex (Corning-Glas-Work) läßt unter 300 $m\mu$ noch stark durch.

4. UV.-Klar-Glas von SOG. besitzt in der Schichtdicke von 1.9 mm folgende Durchlässigkeiten:

320	310	300	290 $m\mu$
88	77	61	37 %

5. Vita-Glas (Amerika) läßt unter 300 $m\mu$ gut durch.

6. Celloglas (Celluloseazetat) läßt unter 300 $m\mu$ etwa 20% durch.

7. Fensterglas (relativ gutes) läßt unter 300 $m\mu$ 0 bis 5% durch.

d) Ultraviolettlöschfilter.

1. Chininsulfatfilter. Saure Lösung von Chininsulfat absorbiert das Ultraviolett sehr stark. Nimmt man stark konzentrierte Lösungen, so kann auch das Violett, etwa von 410 $m\mu$, abgeschnitten werden. Man nimmt gewöhnlich eine etwa $1\frac{1}{2}$ %ige Lösung von Chininsulfat in n-Schwefelsäure. Die Lösung ist gut haltbar.

2. Nitritfilter. Als sehr guter Löscher von Ultraviolett kann auch Amylnitrit in alkoholischer Lösung angesehen werden. Es schneidet knapp bis zum Violett alles ab. Auch viele andere organische Nitritverbindungen besitzen diese Eigenschaft. Von anorganischen Nitritverbindungen können wässrige Lösungen von Kalium- oder Natriumnitrit (KNO_2 , $NaNO_2$) dienen (*Plotnikow*).

3. Cerfilter. Das orangegelbe Doppelsalz von Cerammoniumsulfat, das sich in Wasser citronengelb auflöst, löscht auch das Ultraviolett, aber es müssen genügend starke Konzentrationen genommen werden.

4. **Äsculinfilter.** Man bereitet auf oben beschriebene Weise Gelatinefilter von Äsculin von verschiedenen Konzentrationen. Äsculin muß alkalisch sein. Am besten ist Ammoniak zuzugeben. Je nach den Konzentrationen von Äsculin bekommt man Filter von schwach gelber bis tief gelber Färbung. Die Absorption erstreckt sich demgemäß von Violett bis tief in das Blaue hinein. Wird der Filter von beiden Seiten von Glasplatten luftdicht verschlossen, so ist er lange haltbar, wenn er im Dunkeln aufbewahrt wird. Man kann auch Äsculinlösungen verwenden, die verändern sich aber mit der Zeit, werden ziemlich rasch braun und deshalb unbrauchbar.

5. **Glasfilter.** Als solche können die weiter unten beschriebenen, schwach gelb-grünen Filter GG. 2 und GG. 1 von *Schott* (siehe Tabellen 12 bis 13 und Fig. 1090 bis 1093) und das *Sinuvalglas* von SOG. (siehe Tabelle 11, Fig. 1089) dienen.

Auch manche von den schwachgelben Gläsern, wie GG. 3, GG. 4 (siehe weiter unten) können eventuell verwendet werden.

Die näheren Eigenschaften aller dieser Filter sind aus ihren Diagrammen und Tabellen ersichtlich.

TABELLE 11.
UV. - Löschfilter (Sin).
Sinuvalglas von SOG.
Dicke 2 mm.

Wellenlänge in $m\mu$	Durchlässigkeit D
700	0.90
650	0.88
600	0.90
580	0.83
540	0.89
500	0.88
440	0.90
400	0.88
380	0.80
360	0.15
345	0.00
300	0.00
250	0.00

Dieser Filter, dessen Diagramm in der Fig. 1089 angegeben ist, schneidet scharf das Ultraviolett von 370 $m\mu$ ab. Er kann deshalb zum Schutz gegen Ultraviolett benutzt werden. In Kombination mit anderen Filtern kann er wiederum zur Isolierung eines schmalen Streifens im langwelligen Ultraviolett und Violett dienen.

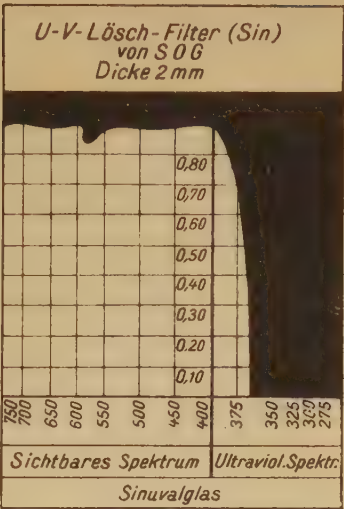


Fig. 1089.

TABELLE 12.

Farbloses Glas G G. 2 zum Abschneiden von Ultraviolett.
(Ultraviolettlöschfilter.)

Spezifisches Gewicht 2.58, Haltbarkeit 3.
Reflexionsvermögen 0.916.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	1.00
302	0.00	950	1.00
312	0.00	1050	1.00
334	0.00	1150	1.00
366	0.64	1300	1.00
405	0.97	1450	1.00
436	0.99	1600	1.00
480	1.00	1800	1.00
509	1.00	2000	0.99
546	1.00	2200	0.99
578	1.00	2400	0.98
644	1.00	2600	0.94
700	1.00	2800	0.84
775	1.00	3000	0.70

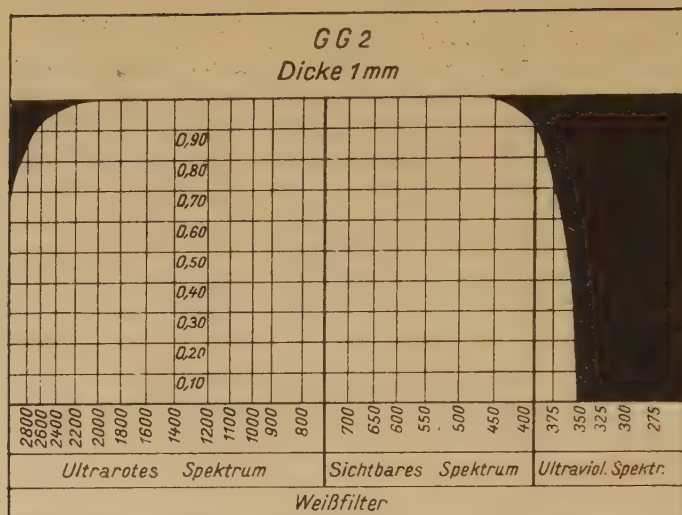


Fig. 1090.

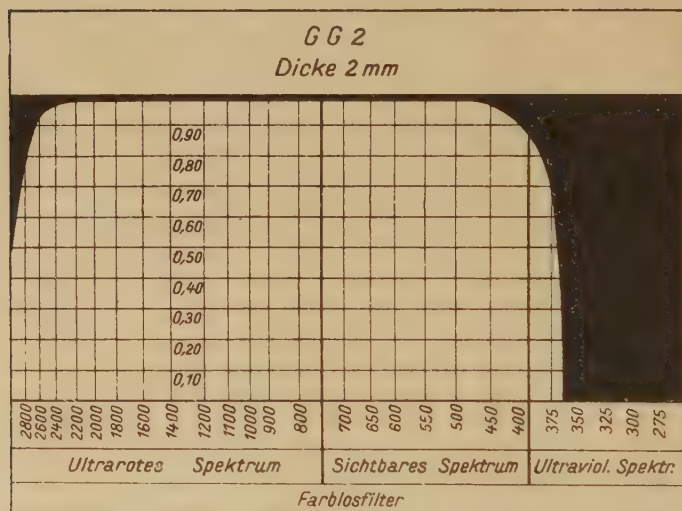


Fig. 1091.

In der Fig. 1090 sind die Resultate dieser Messungen der Tabelle 12 graphisch dargestellt. In der Fig. 1091 ist das Diagramm der Durchlässigkeiten für 2 mm Dicke angegeben, die aus den Messungen (Tabelle 12) nach der Formel:

$$D_2 = D_1^2$$

berechnet worden sind. Dieser Filter kann als ein guter Löschfilter für Ultraviolett angesehen werden.

TABELLE 13.

Farbloses Glas GG.1 zum Abschneiden von Ultraviolett.
(Ultraviolettlöschfilter.)

Spezifisches Gewicht 2·56, Haltbarkeit 1.

Reflexionsvermögen 0·912.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellen- länge in $m\mu$	D_1	Wellen- länge in $m\mu$	D_1
281	0·00	850	1·00
302	0·02	950	1·00
312	0·13	1050	1·00
334	0·47	1150	1·00
366	0·86	1300	1·00
405	0·98	1450	1·00
436	0·99	1600	1·00
480	1·00	1800	1·00
509	1·00	2000	1·00
546	1·00	2200	0·99
578	1·00	2400	0·96
644	1·00	2600	0·91
700	1·00	2800	0·70
775	1·00	3000	0·50

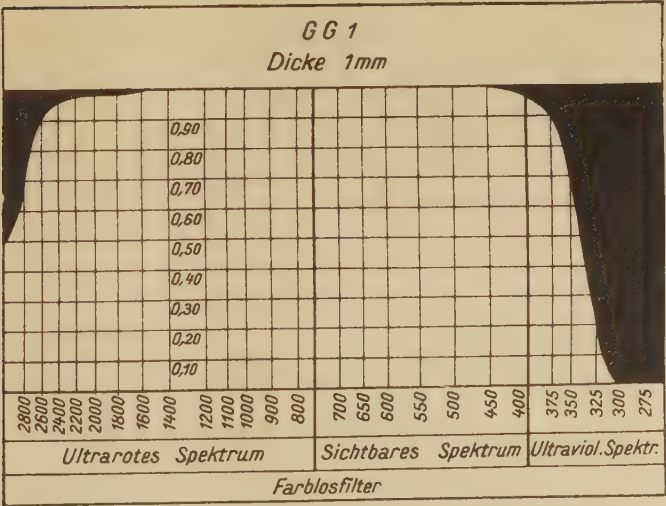


Fig. 1092.

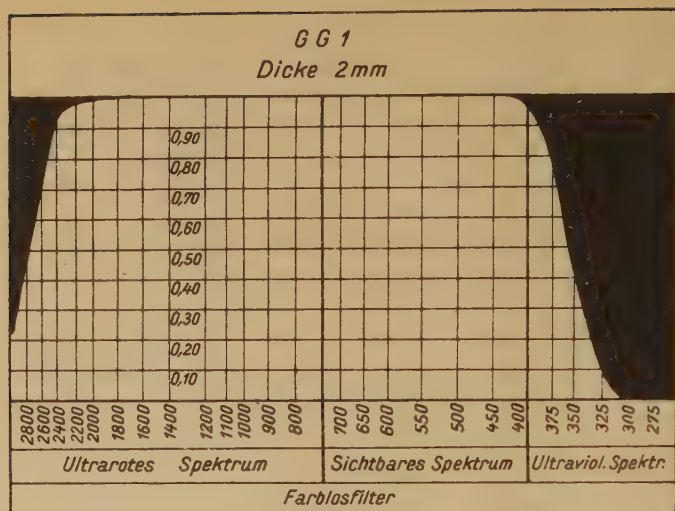


Fig. 1093.

In der Fig. 1092 sind die Resultate dieser Messungen graphisch dargestellt. In der Fig. 1093 sind die Durchlässigkeiten D_2 für die 2 mm dicken Platten angegeben, die aus den Messungen der Tabelle 13 nach der Formel

$$D_2 = D_1^2$$

berechnet worden sind.

Diese beiden Filter GG. 2 und GG. 1 werden zum Abschneiden des kürzesten Ultraviolett benutzt. Am stärksten löschend wirkt, wie zu ersehen, GG. 2. Hat vor Sin-Glas den Vorteil, daß es den sichtbaren Teil gar nicht abschwächt.

3. Filter für Wärmestrahlen.

Wir müssen hier zwei Arten von Wärmefiltern unterscheiden, die eine, die nur die Wärmestrahlen absorbiert und alle übrigen Strahlen durchläßt, und die andere, die nur die Wärmestrahlen durchläßt. Bezeichnen wir die erste Art als Wärmeabsorptionsfilter oder Wärmelöschfilter und die zweite Art als Wärmedurchlässigkeitsfilter oder einfach Wärmefilter.

1. Wärmelöschfilter.

a) Ferroammoniumsulfatfilter.

Für das qualitative Abschneiden der Wärmestrahlen, das bei den Versuchen ihre Verwendung findet, wo die Wärmestrahlen durch die Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches oder irgend-

eines anderen Untersuchungsobjektes eine schädliche Wirkung hervorrufen können, benutzt man gewöhnlich die Lösung des *Mohrschen Salzes* [Ferroammoniumsulfat $\text{Fe SO}_4 (\text{NH}_4 \text{ SO}_4) + 6 \text{H}_2 \text{O}$, Mol.-Gew. 392 g]. Das Salz ist schwach grünlich gefärbt und schwächt deshalb den sichtbaren Teil des Spektrums ein wenig. Absorbiert aber dafür gut die Wärmestrahlen. Man nimmt eine konzentrierte Lösung von diesem Salz in destilliertem Wasser und gibt Schwefelsäure hinzu, um die Zersetzung des Salzes infolge der oxydierenden Wirkung des Sauerstoffs zu verhüten. Die nicht angesäuerte Lösung wird sehr schnell durch Bildung basischer Salze vom dreiwertigen Eisen trübe-braun. Es ist ratsam, noch ein wenig Hydrazinsulfat zuzugeben und die Lösung noch mit einer dünnen Schicht von Paraffinöl zu bedecken. Die auf diese Weise präparierte Lösung bleibt ziemlich lange ganz klar. Als Lichtfiltergefäße sind die *Zeiss'schen* Porzellangefäße vor allen anderen vorzuziehen.

b) Wärmelöschfilter aus Glas.

Glasfilter HA. von SOG.

Die SOG.-Werke haben einen Glasfilter ausgearbeitet, der den Zweck hat, die Wärmestrahlung nach Möglichkeit abzuschwächen. Er schwächt zugleich auch die sichtbare Strahlung, aber in viel kleinerem Maße ab. Dies Glas ist bläulich gefärbt. Die prozentuale Abschwächung ist sehr von der Dicke der Glasplatte abhängig. In der Tabelle 14 ist diese Abhängigkeit der Durchlässigkeit bei diesem sogenannten „wärmeabsorbierenden Glas“ von der Dicke angegeben.

TABELLE 14.

Dicke in mm	Durchlässigkeit in % für	
	Wärmestrahlung	sichtbares Licht
1	40	80
2	24	67
3	16	60
4	10	53

c) Wärmefestes Glas (Wärmeschutzglas).

(Temperaturbeständiges Glas.)

Tempaxglas und Ignalglas.

Wenn man mit starken Lichtquellen arbeitet, so werden die in seiner Nähe befindlichen Glasapparate, wie Kondensor, Beleuchtungsgefäße, Filtergefäße usw. durch die starke Erhitzung und durch Spritzen der heißen Metalltropfen (bei Goerz-Beck-Kohlen)

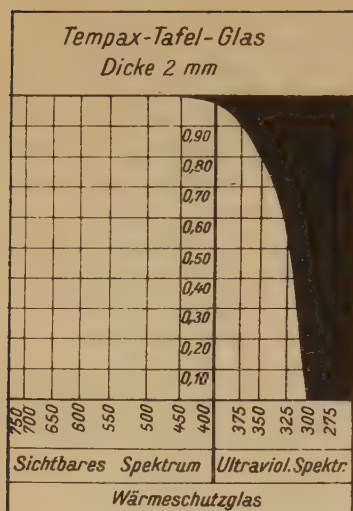


Fig. 1094.

meistens schnell ruiniert. Deshalb muß man diese Apparatur durch Abschirmen mit einem wärmefesten Glas schützen. Am geeignetsten ist natürlich eine etwa 3 bis 4 mm dicke planparallele Quarzplatte, weilsie sehr temperaturbeständig ist und zugleich alle Strahlen bis zum äußersten Ultraviolett 185 $m\mu$ durchläßt. Sie kostet aber zu viel und deshalb kann man für die Fälle, wo man keiner solchen großen Durchlässigkeit in allen Teilen des Spektrums bedarf, mit Erfolg das *Schott'sche „Tempax Tafelglas“*, dessen Durchlässigkeiten in der Tabelle 15 und dem Diagramm Fig. 1094 angegeben sind, benutzen. Man kann auch das „*Ignalglas*“ von SOG. nehmen. Dasselbe läßt das sichtbare Licht gut durch, die Wärmestrahlung schwächt es auf 20 % ab und ist sehr temperaturbeständig. Genauere Angaben über seine Durchlässigkeit mit Wellenlängen fehlen.

TABELLE 15.

Tempax - Tafelglas.

(Wärmefestes Glas.)

Dicke 2 mm.

Wellenlänge in $m\mu$	Durchlässigkeit D_z	Wellenlänge in $m\mu$	Durchlässigkeit $\bar{D}_z$
750	1.00	370	0.89
644	1.00	360	0.86
546	1.00	350	0.82
509	1.00	340	0.75
480	1.00	330	0.60
440	1.00	320	0.36
430	0.99	310	0.16
420	0.985	300	0.04
410	0.97	290	0.00
400	0.96	260	0.00
390	0.94	250	0.00
380	0.92		

Dieses Glas, dessen Diagramm in der Fig. 1094 wiedergegeben ist, wird zur Abschirmung des Kondensors oder der Belichtungsgefäße von der schädlichen Wirkung der Metalltropfen, die von den Elektroden der Goerz-Beck-Kohlen ausgespritzt werden, benutzt. Wie zu ersehen, beginnt es erst, von $330\text{ m}\mu$ merklich zu absorbieren. Für die meisten Untersuchungen genügt dies. Darf aber das Ultraviolett nicht abgeschwächt werden, so benutzt man zum Abschirmen 3 bis 4 mm dicke Quarzplatten.

2. Wärmedurchlässigkeitsfilter.

a) Jodfilter.

Für qualitative Versuche wird gewöhnlich dazu die stark konzentrierte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff benutzt. Sie sieht ganz schwarz aus, läßt aber Wärmestrahlen in großer Menge durch. Sie wird auch zu Demonstrationsversuchen benutzt; man verwendet dazu als Gefäß einen runden Kolben. Die Strahlen einer starken Bogenlampe konzentrieren sich dann im Brennpunkt dieser primitiven Linse und können einen leicht entzündbaren Körper zum Aufflammen oder Erglühen bringen. Für andere Versuche, z. B. für die Wärmeschattenphotographien und ähnliche, müssen die Gefäßwände parallel sein und deshalb ist es ratsam, für diesen Fall das *Schottsche* Filtergefäß zu nehmen, das bekanntlich aus einem Glaszylinder besteht, an welchen von beiden Seiten plane Glasplatten angeschmolzen sind. Dies Gefäß besitzt gewöhnlich ein Zufluß- und Abflußrohr. Das eine schmilzt man zu, dann evakuiert man das Gefäß und verbindet es mit der Jodlösung, die dann hineinströmt und das Gefäß füllt. Man darf nicht voll füllen, weil sich sonst bei Erwärmung die Flüssigkeit zu stark ausdehnt. Ebenso darf auch nicht das andere Ende zugeschmolzen werden, sondern es muß ein Luftzugang durch eine dünne Capillare bleiben, weil die Wände des *Schottschen* Gefäßes auch den kleinsten Überdruck nicht vertragen und leicht springen.

b) Filter aus Nigrosin und anderen Farbstoffen.

Man kann auch als Filtersubstanz den schwarzen Farbstoff Nigrosin nehmen. Dazu macht man eine konzentrierte Lösung dieses Farbstoffes in Chloroform und benutzt das oben angegebene *Schottsche* Filtergefäß. Asphalt und viele Farbstoffe lassen Strahlen von 0.8 bis $2.7\text{ }\mu$ gut durch (s. *Rütten*, Zeitschr. f. Phys. **60**. 1. [1930]).

c) Wärmestrahlenfilter aus Glas.

Durch entsprechende Kombinationen der Filter können wir das erreichen, daß wir praktisch nur Wärmestrahlen bekommen und dabei einmal die kurzwelligen, das andere Mal die langwelligen.

Erläutern wir das näher. Nehmen wir z. B. die Kombination von den blauen und roten Filtern: RG. 4 + BG. 3.

Filter BG. 3 läßt Blau, Violett, Ultraviolett und noch Wärmestrahlen durch, wie es aus der Messungstabelle 16 der Durchlässigkeiten und dem Diagramm Fig. 1095 klar zu ersehen ist. Der rote Filter RG. 4 (siehe Tabelle 19 und Diagramm Fig. 1098 absorbiert dagegen alle Strahlen außer den roten und Wärmestrahlen. Die Kombination der beiden Filter muß deshalb eine Durchlässigkeit nur in dem kurzwelligen Gebiete der Wärmestrahlen ergeben. Dies Gebiet erstreckt sich von etwa 1400 bis etwa 800 $m\mu$. Dagegen die Kombination von RG. 4 + BG. 7 ergibt aus denselben Gründen eine Durchlässigkeit von etwa 3000 bis etwa 1400 $m\mu$, also im langwelligen Teil der Wärmestrahlen, wie es aus der Messungstabelle 17 und dem Diagramm Fig. 1096 klar zu ersehen ist. Läßt auch sehr wenig im gelbgrünen Teile des Spektrums durch. Diese beiden Filterkombinationen sind für die Untersuchung der Wirkung verschiedener Wärmestrahlengebiete auf die *Kodakschen* photographischen Platten und Herstellung der Wärmeschattenphotographien ziemlich geeignet.

TABELLE 16.

Blauglas BG. 3.

Spezifisches Gewicht 2.40, Haltbarkeit 1.

Reflexionsvermögen 0.921.

 D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.14	850	0.98
302	0.68	950	0.94
312	0.82	1050	0.81
334	0.93	1150	0.64
366	0.96	1300	0.39
405	0.91	1450	0.27
436	0.66	1600	0.19
480	0.15	1800	0.20
509	0.01	2000	0.28
546	0.00	2200	0.37
578	0.00	2400	0.47
644	0.00	2600	0.56
700	0.06	2800	0.55
775	0.90	3000	0.49

In der Fig. 1095 sind die Resultate der Messungen dieser Tabelle graphisch dargestellt.

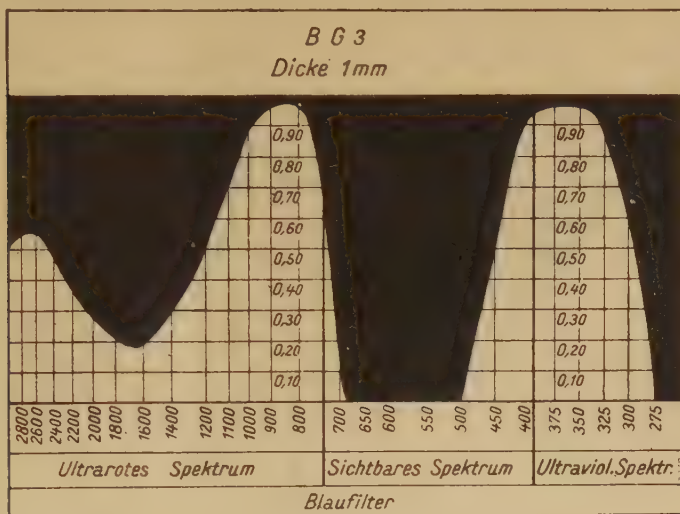


Fig. 1095.

TABELLE 17.

Blauglas BG. 7.

Spezifisches Gewicht 2.59, Haltbarkeit 2.

Reflexionsvermögen 0.917.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.00	750	0.01
302	0.00	950	0.02
312	0.00	1050	0.04
334	0.02	1150	0.08
366	0.26	1300	0.15
405	0.51	1450	0.24
436	0.70	1600	0.35
480	0.79	1800	0.48
509	0.73	2000	0.58
546	0.50	2200	0.66
578	0.26	2400	0.74
644	0.03	2600	0.77
700	0.00	2800	0.73
775	0.00	3000	0.56

In der Fig. 1096 sind die Resultate der Messungen dieser Tabelle graphisch dargestellt.

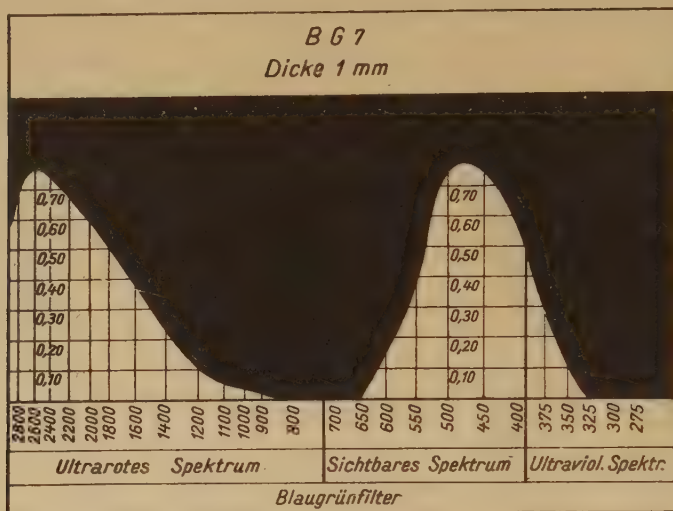


Fig. 1096.

3. Rot-Ultrarot- und Wärmestrahlenfilter.

Wir besitzen vorläufig keinen Filter, der nur die roten Strahlen allein durchläßt. Alle lassen zugleich auch einen großen Teil der Wärmestrahlen durch, die sich etwa bis zu 3000 $m\mu$ erstrecken.

Falls man sich mit der physiologisch-optischen Wirkung begnügen will, so stellt der Rotfilter R.G. 5 (Rubinglas) praktisch einen monochromatischen roten Filter dar, weil er vom sichtbaren Teil des Spektrums nur einen schmalen Streifen von 650 bis 720 $m\mu$ durchläßt, der ganz an der Grenze der ultraroten und Wärmestrahlen liegt. Kommt aber die energetische Seite in Betracht, so stellt dieser Filter überhaupt keinen Filter mehr dar, weil er noch das große Gebiet der Wärmestrahlen bis 3000 $m\mu$ durchläßt und schneidet praktisch nur den ultravioletten und den größten Teil des sichtbaren Spektrums ab. Die Durchlässigkeiten sind in der Tabelle 18 und das Diagramm in der Fig. 1097 abgebildet. Die zwei anderen roten Filter, R.G. 4 und R.G. 3, stellen nur eine Verschlechterung dieses Filters dar, weil sie, wie aus ihren Durchlässigkeitsmessungen, Tabellen 19, 20, und Diagrammen Fig. 1098, 1099, zu ersehen ist, Orange und Rot in abgeschwächtem Maße durchlassen. Will man nur rotes Licht isolieren, so muß man den roten Filter mit anderen, die die roten Strahlen durchlassen aber die Wärmestrahlen auslöschen, kombinieren; darüber wird weiter unten die Rede sein.

TABELLE 18.

Rubinglas RG. 5.

Spezifisches Gewicht 2.74, Haltbarkeit 2.

Reflexionsvermögen 0.913.

 D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_2
281	0.00	850	0.98
302	0.00	950	0.98
312	0.00	1050	0.98
334	0.00	1150	0.99
366	0.00	1300	0.99
405	0.00	1450	0.99
436	0.00	1600	0.99
480	0.00	1800	0.99
509	0.00	2000	0.99
546	0.00	2200	0.98
578	0.00	2400	0.97
644	0.02	2600	0.92
700	0.96	2800	0.79
775	0.98	3000	0.58

In der Fig. 1097 sind die Resultate der Messungen dieser Tabelle graphisch dargestellt.

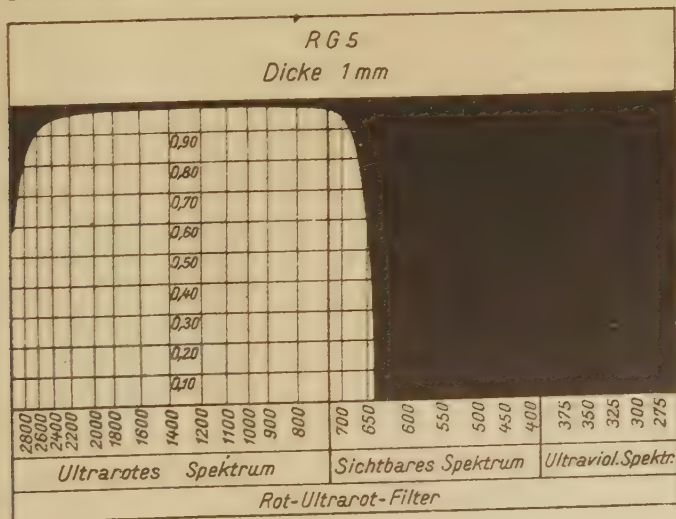


Fig. 1097.

TABELLE 19.

Rotglas RG. 4.

Spezifisches Gewicht 2.74, Haltbarkeit 2.

Reflexionsvermögen 0.213.

 D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.87
302	0.00	950	0.91
312	0.00	1050	0.93
334	0.00	1150	0.94
366	0.00	1300	0.96
405	0.00	1450	0.97
436	0.00	1600	0.98
480	0.00	1800	0.98
509	0.02	2000	0.99
546	0.05	2200	0.99
578	0.10	2400	0.97
644	0.55	2600	0.94
700	0.73	2800	0.82
775	0.82	3000	0.67

In der Fig. 1098 sind die Resultate der Messungen der Tabelle 19 graphisch dargestellt.

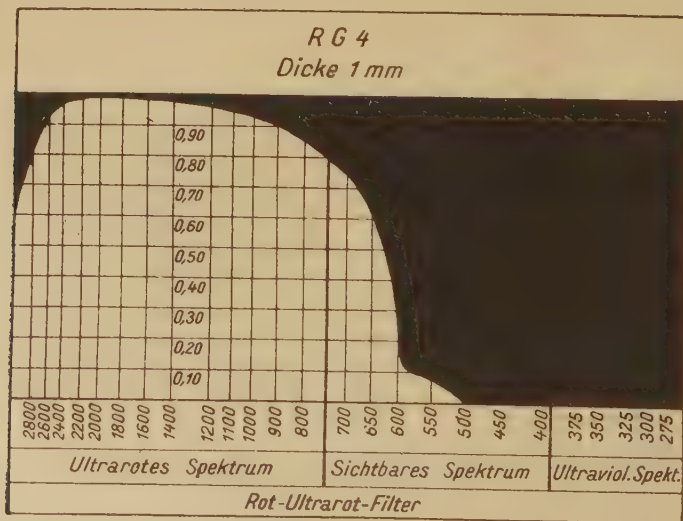


Fig. 1098.

TABELLE 20.

Rotglas RG. 3.

Spezifisches Gewicht 2.39, Haltbarkeit 1.

Reflexionsvermögen 0.921.

 D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.88
302	0.00	950	0.92
312	0.00	1050	0.94
334	0.00	1150	0.95
366	0.00	1300	0.97
405	0.00	1450	0.97
436	0.00	1600	0.98
480	0.00	1800	0.98
509	0.00	2000	0.98
546	0.00	2200	0.97
578	0.00	2400	0.94
644	0.54	2600	0.87
700	0.70	2800	0.73
775	0.81	3000	0.56

In der Fig. 1099 sind die Resultate der Messungen der Tabelle 20 graphisch dargestellt.

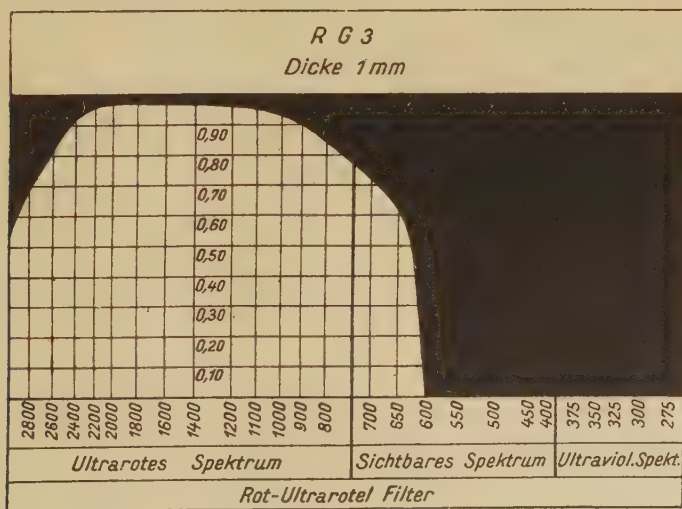


Fig. 1099.

Rot-Kombinations-Filter.

Möchte man die Wärmestrahlen bei dem Rubinglasfilter RG. 5 abschwächen, so muß man ihn mit dem grünen Filter VG. 3, dessen Durchlässigkeiten in der Tabelle 21 und dessen Diagramm in der Fig. 1100 wiedergegeben sind, kombinieren. Aus diesem Diagramm und der Tabelle ist zu ersehen, daß die Wärmestrahlen durch diesen grünen Filter VG. 3 stark abgeschwächt werden, die roten (ein schmaler Streifen) werden bis etwa 85% durchgelassen und dann werden noch die grünen, violetten und ultravioletten Strahlen durchgelassen. Die letzten drei Strahlungsgebiete werden von dem roten Glase RG. 5 vollständig ausgelöscht und somit resultiert aus dieser Kombination ein schmaler roter Streifen und Wärmestrahlen werden sehr stark abgeschwächt. Deshalb können wir diesen Kombinationsfilter RG. 5 + VG. 3 schlechthin als einen roten Filter bezeichnen. Man kann diesen roten Filter auch mit den Ultravioletten UG. 1 und UG. 2 kombinieren. Dann erhalten wir ziemlich schmale Durchlässigkeitsgebiete im Rot, an der Grenze von Ultrarot und auch etwas Ultrarot. Nur ist dieses Strahlungsgebiet sehr lichtschwach und kann nur für ganz spezielle Untersuchungen verwendet werden.

TABELLE 21.

Grü n g l a s V G . 3.

Spezifisches Gewicht 3.14, Haltbarkeit 5.

Reflexionsvermögen 0.907.

 D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellen- länge in $m\mu$	D_1	Wellen- länge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.32
302	0.00	950	0.36
312	0.00	1050	0.22
334	0.01	1150	0.20
366	0.37	1300	0.39
405	0.33	1450	0.34
436	0.66	1600	0.22
480	0.02	1800	0.38
509	0.64	2000	0.47
546	0.20	2200	0.40
578	0.65	2400	0.30
644	0.00	2600	0.29
700	0.85	2800	0.27
775	0.59	3000	0.12

In der Fig. 1100 sind die Resultate der Messungen der Tabelle 20 graphisch dargestellt.

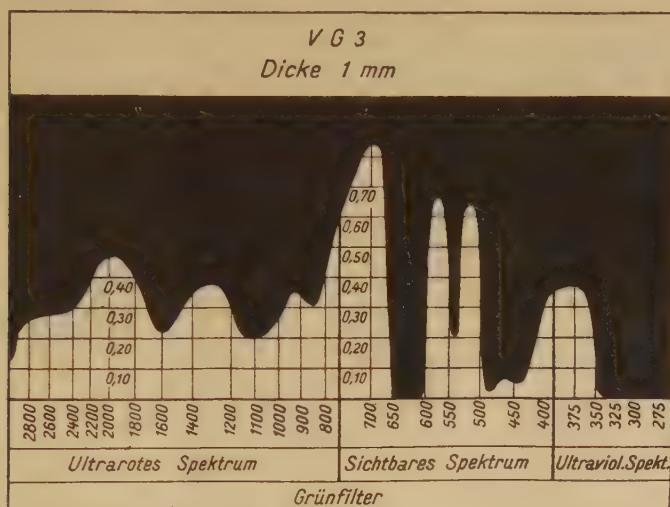


Fig. 1100.

4. Orange gelbe Komplementärfilter.

Für das orange gelbe Gebiet des Spektrums besitzen wir keine selektiven Filter, d. h. solche, die nur einen oder wenige schmale Streifen aus dem Spektrum heraus schneiden und durch lassen, sondern wir haben es hier durchwegs, wie wir sie hier bezeichnen wollen, mit „komplementären“ Filtern zu tun. Unter einem komplementären Filter wollen wir solche verstehen, bei denen irgendein Strahlungsgebiet ganz ausgelöscht wird, und das durchgelassene Licht erscheint uns in der zu diesem ausgelöschten Lichte komplementären Farbe, obgleich auch viele andere Strahlen noch durchgelassen werden. Erläutern wir das an einem Beispiele: Löschen wir z. B. Rot aus, so erscheint der Filter uns in der zu Rot komplementären Farbe grün, obgleich auch alle anderen Strahlen außer Grün, wie Orange, Gelb, Blau, Violett, durchgelassen werden.

Dieser Filter ist absolut kein grüner Filter, eigentlich überhaupt kein Filter in unserem selektiven Sinne; nur aus optisch-physiologischen Gründen erscheint er uns grün gefärbt. Physikalisch und chemisch werden aber alle durchgelassenen Strahlen, außer dem ausgelöschten Rot, wirken. Anders ist es mit einem selektiven grünen Filter, der nur Grün durchläßt und bei dem nur die grünen Strahlen physikalisch und chemisch und auch optisch-physiologisch wirken werden.

Nehmen wir ein anderes Beispiel. Löschen wir Violett aus; alle anderen Strahlen werden durchgelassen, aber der Filter erscheint uns in der komplementären gelben Farbe gefärbt. Solche komplementäre Filter stellen uns die gelborangen Filter von *Schott* dar, bei denen, sukzessiv zunehmend, der blauviolette Teil ausgelöscht wird. Die weiter folgenden Tabellen 22 bis 35 und Diagramme Fig. 1101 bis 1114 illustrieren das zur Genüge. Diese Filter besitzen deshalb einen geringen praktischen Wert und können damit Erfolg benutzt werden, wo es um Eliminierung des kurzwelligen Teiles des Spektrums sich handelt, wie z. B. bei den photographischen Arbeiten oder bei Fluoreszenzuntersuchungen mit dem Fluorometer usw. Diese Filterreihe schließt sich eng an die roten Filter, die eigentlich in bezug auf den unsichtbaren ultraroten Teil auch als komplementär aufgefaßt werden können.

TABELLE 22.

R o t o r a n g e g l a s R G. 2.

Spezifisches Gewicht 2.74, Haltbarkeit 2.

Reflexionsvermögen 0.913.

 D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.98
302	0.00	950	0.98
312	0.00	1050	0.98
334	0.00	1150	0.98
366	0.00	1300	0.98
405	0.00	1450	0.98
436	0.00	1600	0.98
480	0.00	1800	0.98
509	0.00	2000	0.98
546	0.00	2200	0.97
578	0.00	2400	0.95
644	0.92	2600	0.92
700	0.98	2800	0.81
744	0.98	3000	0.65

In der Fig. 1101 sind die Resultate der Messungen der Tabelle 22 graphisch dargestellt.

Dieser Filter unterscheidet sich sehr wenig von dem vorigen R G. 5. Die Absorption ist noch ein wenig zu Orang verschoben.

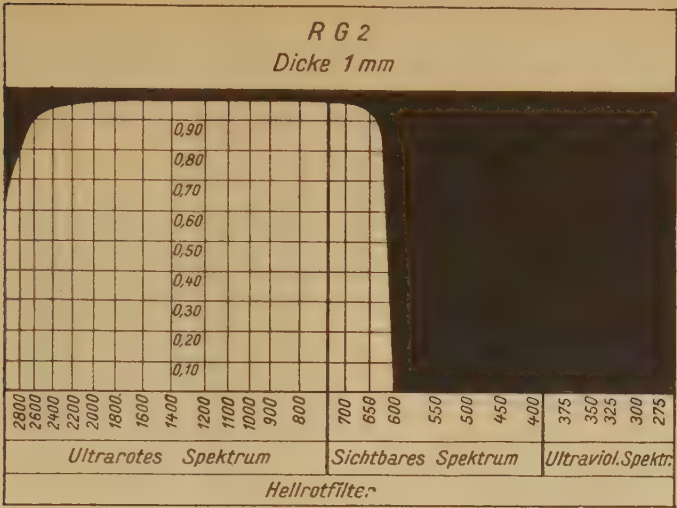


Fig. 1101.

TABELLE 23.

Rotorangeglas RG. 1.

Spezifisches Gewicht 2.74, Haltbarkeit 2.

Reflexionsvermögen 0.913.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.98
302	0.00	950	0.98
312	0.00	1050	0.98
334	0.00	1150	0.98
366	0.00	1300	0.98
405	0.00	1450	0.98
436	0.00	1600	0.98
480	0.00	1800	0.98
509	0.00	2000	0.98
546	0.00	2200	0.98
578	0.00	2400	0.96
644	0.96	2600	0.92
700	0.98	2800	0.81
775	0.98	3000	0.65

In der Fig. 1102 sind die Resultate der Messungen der Tabelle 23 graphisch dargestellt.

Dieser hellrote Filter stellt eine weitere Fortsetzung von den orangen Filtern dar. Besitzt denselben Charakter der Absorption; hierbei wird auch ein Teil von Orange abgeschnitten.

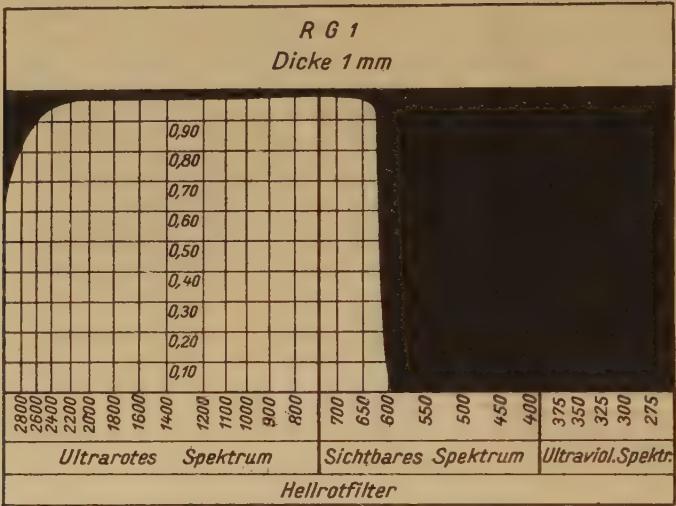


Fig. 1102.

TABELLE 24.

Orangeglas OG. 3.

Spezifisches Gewicht 2.73, Haltbarkeit 2. Reflexionsvermögen 0.913.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.99
302	0.00	950	0.98
312	0.00	1050	0.98
334	0.00	1150	0.98
366	0.00	1300	0.98
405	0.00	1450	0.98
436	0.00	1600	0.98
480	0.00	1800	0.98
509	0.00	2000	0.99
546	0.00	2200	0.99
578	0.48	2400	0.97
644	1.00	2600	0.93
700	1.00	2800	0.80
775	0.99	3000	0.63

In der Fig. 1103 sind die Resultate der Messungen der Tabelle 24 graphisch dargestellt. Dieser Filter stellt eine noch verbesserte Modifikation von OG. 2 dar, indem die Kurve noch steiler verläuft und sich noch um weitere 50 $m\mu$ verschoben hat.

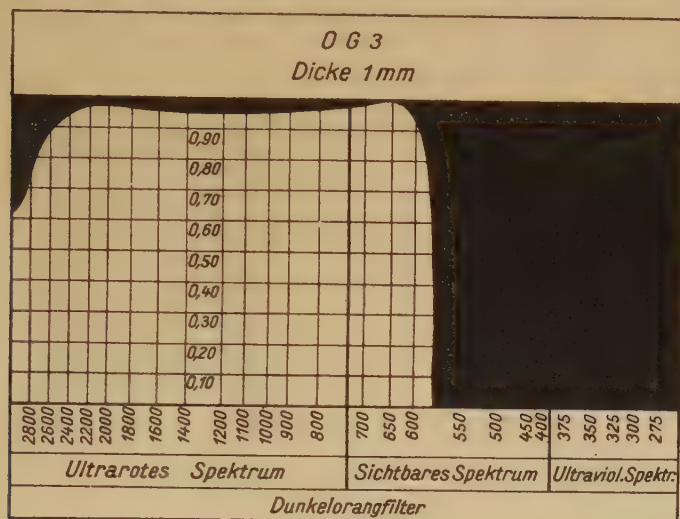


Fig. 1103.

TABELLE 25. Orangeglas OG. 2.

Spezifisches Gewicht 2.73, Haltbarkeit 2. Reflexionsvermögen 0.913.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.99
302	0.00	950	0.98
312	0.00	1050	0.98
334	0.00	1150	0.98
366	0.00	1300	0.98
405	0.00	1450	0.98
436	0.00	1600	0.98
480	0.00	1800	0.98
509	0.00	2000	0.98
546	0.05	2200	0.98
578	0.86	2400	0.95
644	1.00	2600	0.92
700	1.00	2800	0.80
775	0.99	3000	0.63

In der Fig. 1104 sind die Resultate der Messungen der Tabelle 25 graphisch dargestellt. Dieser Filter besitzt ebenfalls einen steilen Verlauf der Absorption, nur ist das Absorptionsgebiet um 50 $m\mu$ nach dem Blau verschoben.

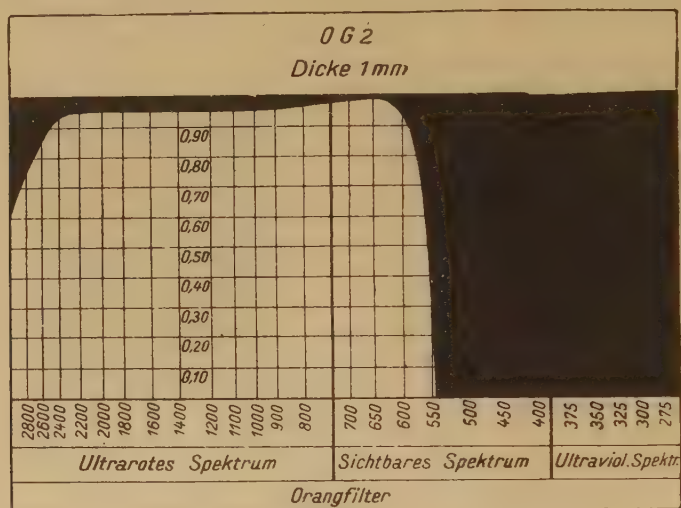


Fig. 1104.

TABELLE 26. Orangeglas OG. 1.

Spezifisches Gewicht 2.73, Haltbarkeit 2. Reflexionsvermögen 0.913.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.99
302	0.00	950	0.98
312	0.00	1050	0.98
334	0.00	1150	0.98
366	0.00	1300	0.98
405	0.00	1450	0.98
436	0.00	1600	0.98
480	0.00	1800	0.98
509	0.01	2000	0.98
546	0.96	2200	0.97
578	0.99	2400	0.96
644	1.00	2600	0.92
700	1.00	2800	0.80
775	0.99	3000	0.62

In der Fig. 1105 sind die Resultate der Messungen der Tabelle 26 graphisch dargestellt. Dieser orangegelbe Filter besitzt eine schöne steile Absorption und schneidet deshalb scharf alle Strahlen, von Blaugrün angefangen, ab.

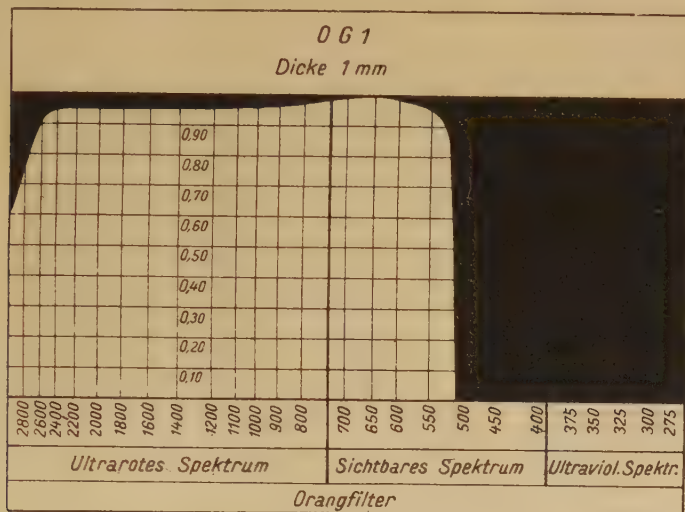


Fig. 1105.

TABELLE 27. Dunkelgelbglass GG. 11.
Spezifisches Gewicht 2.54, Haltbarkeit 2. Reflexionsvermögen 0.913.
 D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in mμ	D_1	Wellenlänge in mμ	D_1
281	0.00	850	0.97
302	0.00	950	0.96
312	0.00	1050	0.96
334	0.00	1150	0.96
366	0.00	1300	0.96
405	0.00	1450	0.96
436	0.01	1600	0.96
480	0.24	1800	0.97
509	0.97	2000	0.97
546	0.99	2200	0.97
578	0.99	2400	0.95
644	0.99	2600	0.91
700	0.99	2800	0.82
775	0.98	3000	0.66

In der Fig. 1106 sind die Resultate dieser Messungen der Tabelle 27 graphisch dargestellt. Dieser Filter schneidet auch den blaugrünen Teil ab. Da die rotorange Absorption hier fast nicht vorhanden ist, so besitzt dieser Filter eine tiefgelbe Farbe.

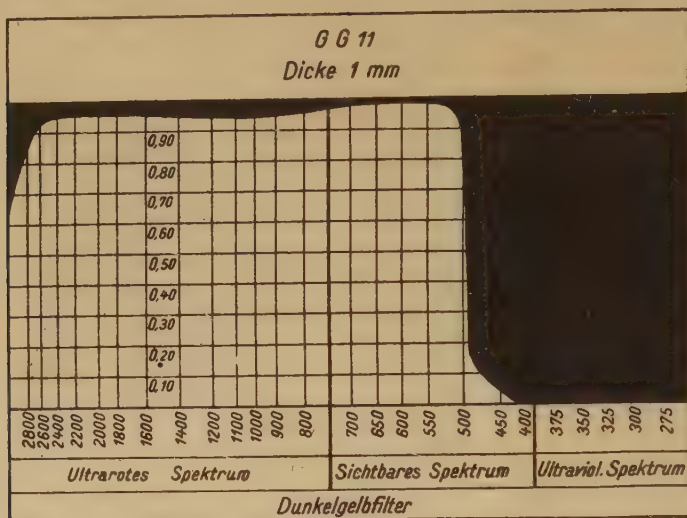


Fig. 1106.

TABELLE 28. Gelbglass GG. 10.

Spezifisches Gewicht 2.54, Haltbarkeit 3. Reflexionsvermögen 0.916.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.99
302	0.00	950	0.99
312	0.00	1050	0.99
334	0.00	1150	1.00
366	0.00	1300	1.00
405	0.00	1450	0.99
436	0.09	1600	0.99
480	0.59	1800	0.99
509	0.85	2000	0.99
546	0.97	2200	0.97
578	0.95	2400	0.94
644	0.83	2600	0.87
700	0.86	2800	0.67
775	0.96	3000	0.44

In der Fig. 1107 sind die Resultate dieser Messungen der Tabelle 28 graphisch dargestellt. Dieser Filter gibt einen guten Verlauf der Absorptionskurve und kann für die Zwecke, wo es sich um volles Abschneiden von Blauviolett handelt, empfohlen werden.

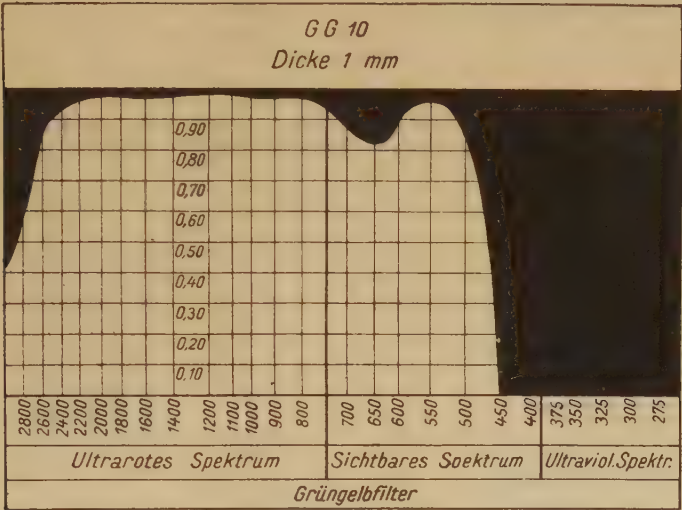


Fig. 1107.

TABELLE 29. Grüngelbglas GG. 9.

Spezifisches Gewicht 2.73, Haltbarkeit 2. Reflexionsvermögen 0.913.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in mμ	D_1	Wellenlänge in mμ	D_1
281	0.00	850	0.98
302	0.01	950	0.99
312	0.01	1050	0.99
334	0.00	1150	0.99
366	0.00	1300	0.99
405	0.01	1450	0.99
436	0.14	1600	0.99
480	0.78	1800	0.99
509	0.88	2000	0.99
546	0.93	2200	0.98
578	0.92	2400	0.97
644	0.89	2600	0.93
700	0.91	2800	0.83
775	0.95	3000	0.69

In der Fig. 1108 sind die Resultate dieser Messungen der Tabelle 29 graphisch dargestellt. Dieser Filter besitzt einen ziemlich steilen Verlauf der Absorptionskurve in Blau, deshalb ist er dem vorigen ähnlich. Die geringe Absorption in Rotorange verursacht den grünlichen Anstrich.

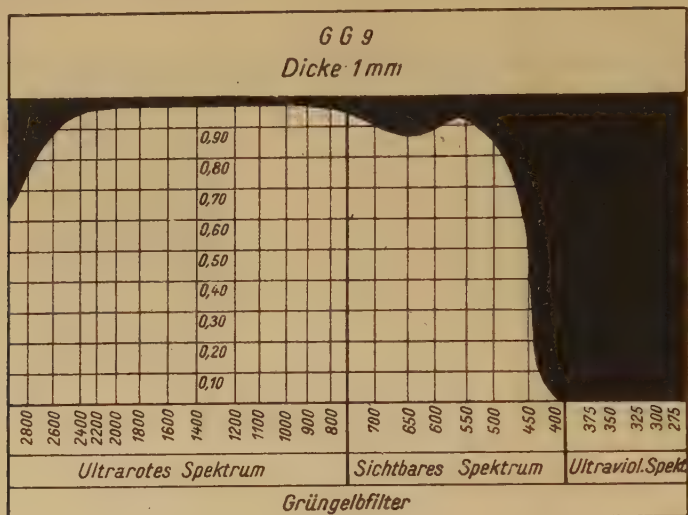


Fig. 1108.

TABELLE 30. Grünelbglas GG. 8.

Spezifisches Gewicht 2.54, Haltbarkeit 3. Reflexionsvermögen 0.916.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.98
302	0.00	950	0.99
312	0.00	1050	1.00
334	0.00	1150	1.00
366	0.00	1300	1.00
405	0.05	1450	1.00
436	0.26	1600	1.00
480	0.75	1800	0.99
509	0.88	2000	0.99
546	0.99	2200	0.99
578	0.99	2400	0.96
644	0.92	2600	0.92
700	0.92	2800	0.81
775	0.98	3000	0.68

In der Fig. 1109 sind die Resultate dieser Messungen der Tabelle 30 graphisch dargestellt. Von dieser Serie der gelborangen Filter ist dieser der erste, der dem Ultraviolett sich nähert. Das Violett wird teilweise durchgelassen. Die geringe Absorption im rotorangen Teil verursacht den grünen Anstrich dieses Filters.

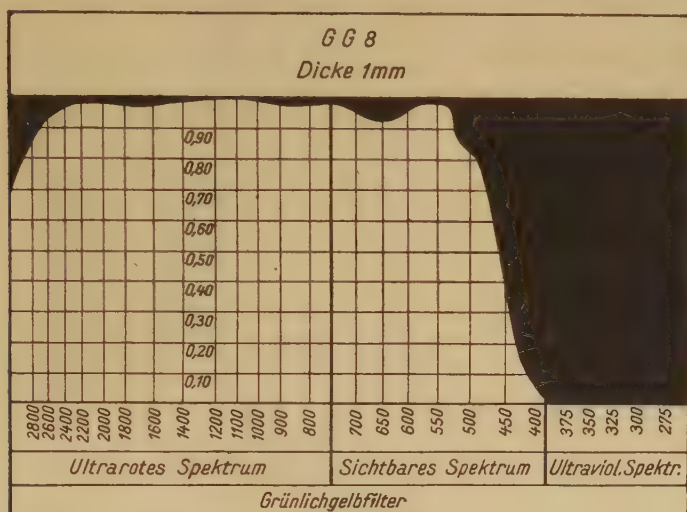


Fig. 1109.

TABELLE 31. Gelbglass GG. 7.

Spezifisches Gewicht 2.54, Haltbarkeit 2. Reflexionsvermögen 0.913.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellen- länge in $m\mu$	D_1	Wellen- länge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.99
302	0.00	950	0.98
312	0.01	1050	0.98
334	0.04	1150	0.97
366	0.05	1300	0.96
405	0.12	1450	0.96
436	0.16	1600	0.97
480	0.65	1800	0.98
509	0.99	2000	0.98
546	0.99	2200	0.97
578	1.00	2400	0.95
644	1.00	2600	0.93
700	1.00	2800	0.81
775	0.99	3000	0.65

In der Fig. 1110 sind die Resultate dieser Messungen der Tabelle 31 graphisch dargestellt. Dieser Filter zeigt eine verstärkte Absorption im Blau; deshalb sieht er schon tiefer gelb aus. Besitzt zu seinem Nachteil ebenfalls noch eine Durchlässigkeit in Violett und Ultraviolett.

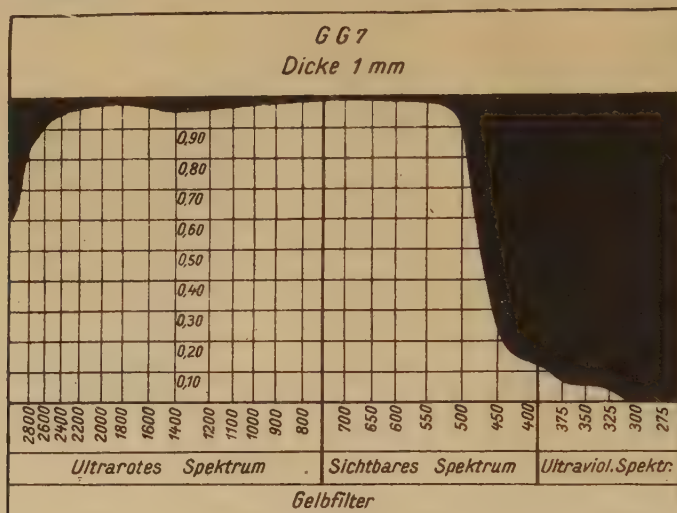


Fig. 1110.

TABELLE 32. Gelbglass GG. 6.

Spezifisches Gewicht 2.54, Haltbarkeit 2. Reflexionsvermögen 0.913.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.97
302	0.02	950	0.96
312	0.05	1050	0.95
334	0.11	1150	0.95
366	0.14	1300	0.95
405	0.21	1450	0.96
436	0.36	1600	0.96
480	0.73	1800	0.97
509	0.98	2000	0.97
546	1.00	2200	0.95
578	1.00	2400	0.94
644	1.00	2600	0.91
700	0.99	2800	0.82
755	0.98	3000	0.62

In der Fig. 1111 sind die Resultate dieser Messungen der Tabelle 32 graphisch dargestellt. Dieser Filter hat dieselben Nachteile, wie der vorige GG. 7, nur in verstärktem Maße.

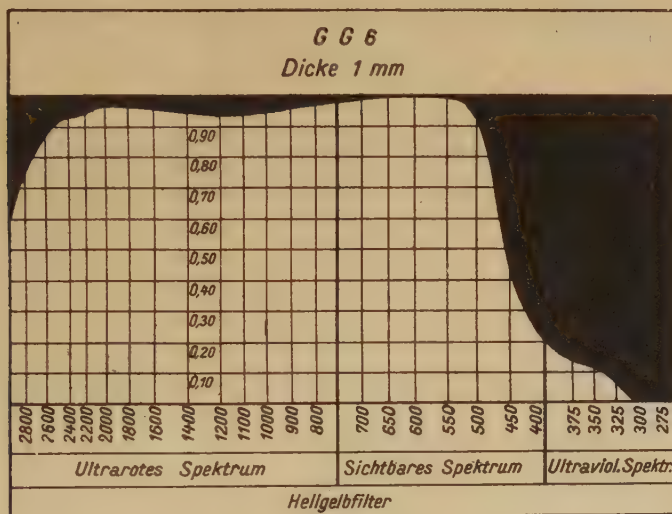


Fig. 1111.

TABELLE 33. Hellgelbglas GG. 5.
Spezifisches Gewicht 2.54, Haltbarkeit 2. Reflexionsvermögen 0.913.
 D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_2
281	0.00	850	0.99
302	0.01	950	0.98
312	0.02	1050	0.98
334	0.03	1150	0.98
366	0.09	1300	0.97
405	0.14	1450	0.97
436	0.40	1600	0.98
480	0.99	1800	0.98
509	1.00	2000	0.98
546	1.00	2200	0.98
578	1.00	2400	0.97
644	1.00	2600	0.93
700	1.00	2800	0.80
775	0.99	3000	0.62

In der Fig. 1112 sind die Resultate dieser Messungen der Tabelle 33 graphisch dargestellt. Bei diesem Filter greift die Absorption ebenfalls stark in das Blaue hinein. Aber sie ist nicht vollständig. Im Violett und auch im Ultraviolett zeigt er noch eine wenn auch geringe Durchlässigkeit.

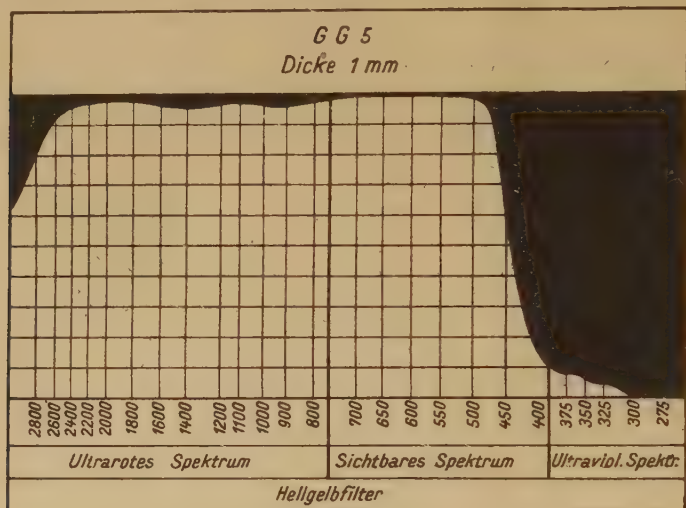


Fig. 1112.

TABELLE 34. Hellgelbes Glas GG. 4.

Zum Abschneiden von Ultraviolett.

Spezifisches Gewicht 2.73, Haltbarkeit 2. Reflexionsvermögen 0.913.

 D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_2
281	0.00	850	0.99
302	0.00	950	0.99
312	0.00	1050	0.99
334	0.03	1150	0.99
366	0.01	1300	0.99
405	0.40	1450	0.99
436	0.67	1600	0.99
480	0.92	1800	0.99
509	0.95	2000	0.99
546	0.97	2200	0.99
578	0.96	2400	0.98
644	0.94	2600	0.94
700	0.96	2800	0.85
775	0.99	3000	0.64

In der Fig. 1113 sind die Resultate dieser Messungen der Tabelle 34 graphisch dargestellt. Stellt eigentlich eine Verschlechterung des Filters GG. 5 dar, weil es auch das Ultraviolett durchläßt und das Violett nicht vollständig absorbiert. Die Absorption greift auch in das Blau-Grün hinein.

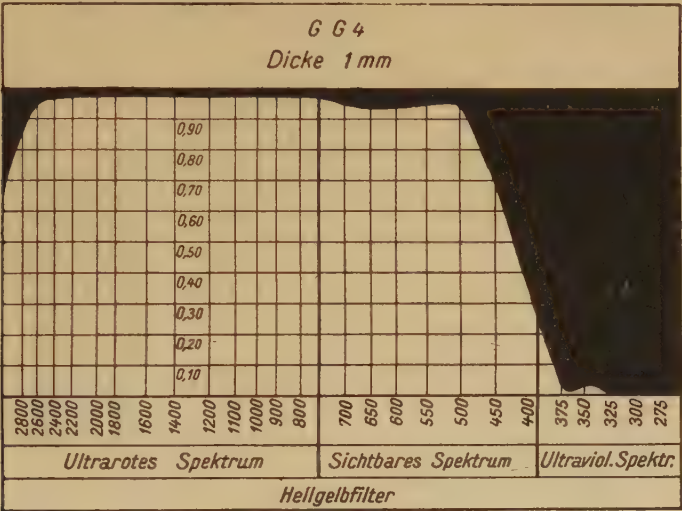


Fig. 1113.

TABELLE 35. Hellgelbes GG. 3.

Spezifisches Gewicht 2.54, Haltbarkeit 2. Reflexionsvermögen 0.913.

D₁ = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in mμ	D ₁	Wellenlänge in mμ	D ₁
281	0.00	750	0.98
302	0.03	950	0.98
312	0.05	1050	0.97
334	0.09	1150	0.97
366	0.16	1300	0.97
405	0.21	1450	0.98
436	0.85	1600	0.98
480	0.99	1800	0.98
509	1.00	2000	0.98
546	1.00	2200	0.97
578	1.00	2400	0.96
644	1.00	2600	0.92
700	1.00	2800	0.81
775	0.99	3000	0.62

In der Fig. 1114 sind die Resultate dieser Messungen der Tabelle 35 graphisch dargestellt.

Dieser Filter wäre ein idealer Abschneider für Ultraviolett, wenn er eine geringe Durchlässigkeit in Ultraviolett nicht besäße. Seine schwach gelbliche Färbung rührt daher, daß er auch eine geringe Absorption im Violett besitzt.

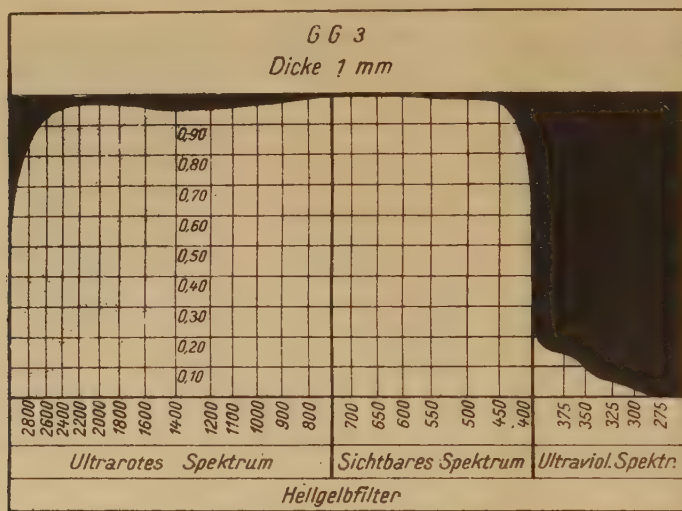


Fig. 1114.

5. Grüne Filter.

Selektivfilter.

Für die Isolierung vom grünen Lichte können die beiden Filter VG. 1 und VG. 2 dienen.

Die Resultate der Messungen der Durchlässigkeiten sind in den Tabellen 37, 36 und Diagrammen Fig. 1115 bis 1118 wiedergegeben.

Daraus ist zu ersehen, daß die beiden Filter für das grüne Strahlengebiet zwischen 500 bis 550 $m\mu$ gut durchlässig sind. Alle übrigen Strahlen, sowohl die sichtbaren wie auch die unsichtbaren, werden absorbiert. Nur die ganz langwelligen Wärmestrahlen, etwa von 3000 bis 1500 $m\mu$, werden durchgelassen. Da aber diese Strahlen von den grünen sehr weit entfernt sind, so üben sie meistens auch keinen schädlichen Einfluß aus. Ist es aber doch der Fall, so kann man sie leicht mit dem Wärmelösch-Ferroammon-sulfatfilter auslöschen. Man kann auch das HA-Glas von SOG. benutzen; es hat nur den Nachteil, daß es auch das grüne Licht abschwächen wird.

TABELLE 36.

Grünfilter VG. 1.

Spezifisches Gewicht 2.93, Haltbarkeit 2. Reflexionsvermögen 0.905.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_2
281	0.00	850	0.05
302	0.00	950	0.09
312	0.00	1050	0.13
334	0.00	1150	0.18
366	0.00	1300	0.27
405	0.00	1450	0.37
436	0.02	1600	0.47
480	0.47	1800	0.57
509	0.75	2000	0.65
546	0.77	2200	0.71
578	0.56	2400	0.76
644	0.12	2600	0.77
700	0.06	2800	0.69
775	0.04	3000	0.55

In der Fig. 1115 sind die Resultate dieser Messungen graphisch dargestellt. In der Fig. 1116 sind die Durchlässigkeiten D_2 für 2 mm

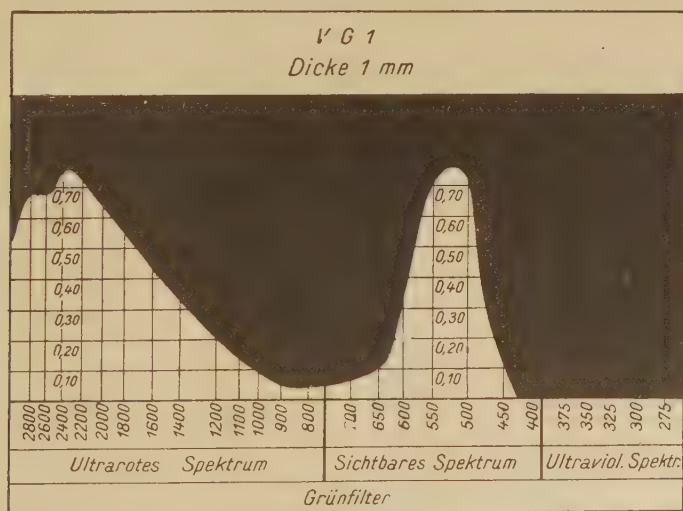


Fig. 1115.

dicke Platten angegeben, die aus den Messungen der Tabelle 36 nach der Formel

$$D_2 = D_1^2$$

berechnet worden sind.

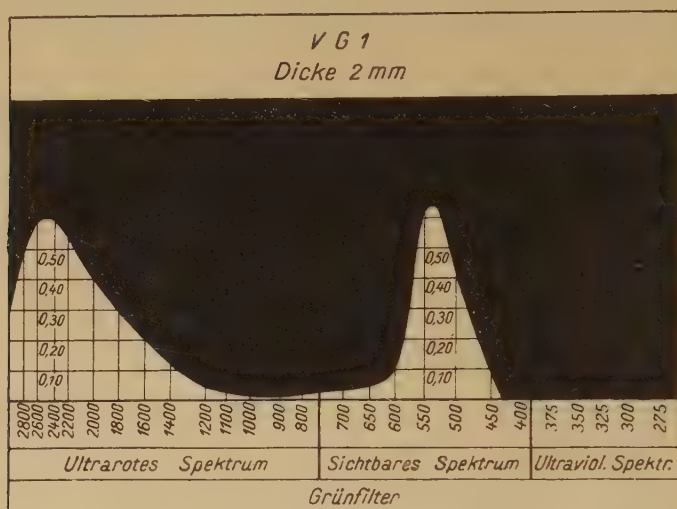


Fig. 1116.

TABELLE 37. Grünfilter VG. 2.

Spezifisches Gewicht 2.90, Haltbarkeit 2. Reflexionsvermögen 0.905.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.06
302	0.00	950	0.09
312	0.00	1050	0.13
334	0.00	1150	0.18
366	0.00	1300	0.27
405	0.00	1450	0.37
436	0.03	1600	0.47
480	0.39	1800	0.57
509	0.66	2000	0.65
546	0.65	2200	0.71
578	0.46	2400	0.75
644	0.15	2600	0.76
700	0.09	2800	0.70
775	0.07	3000	0.54

In der Fig. 1117 sind die Resultate dieser Messungen graphisch dargestellt. In der Fig. 1118 sind die Durchlässigkeiten D_2 für 2 mm

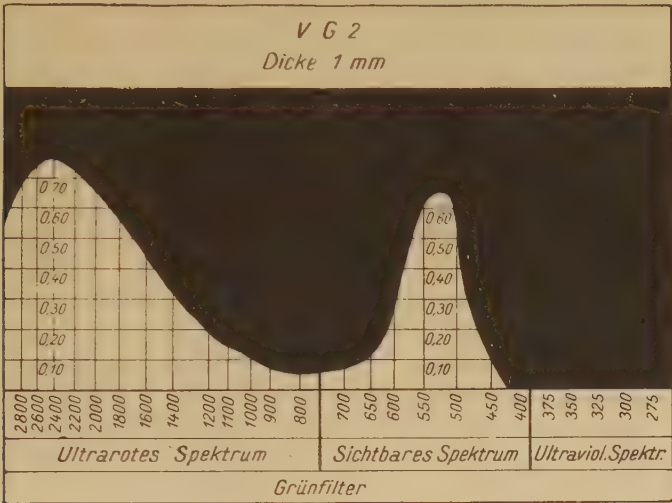


Fig. 1117.

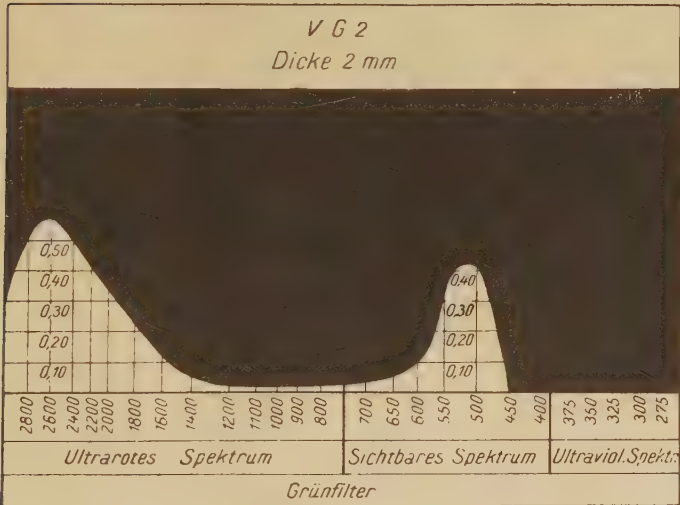


Fig. 1118.

dicke Platten angegeben, die aus den Messungen der Tabelle 37 nach der Formel

$$D_2 = D_1^2$$

berechnet worden sind.

6. Blauviolette Filter.

In diesem Falle besitzen wir ebenfalls eine große Reihe von Filtern, deren Charakteristica in den Tabellen 38 bis 50 und Diagrammen Fig. 1119 bis 1136 wiedergegeben sind. Die meisten von ihnen entsprechen nicht den Anforderungen, die man an ein selektives Filter stellt. Dazu sind ihre Durchlässigkeitsstreifen meistens zu breit. Als komplementäre Filter kann man sie auch nicht bezeichnen, denn sie schneiden nicht scharf irgendein Gebiet ab, wie wir es bei den orangegelben Filtern gesehen haben.

In Kombination mit entsprechend gewählten Gelatinefarbfiltern könnte man manche von ihnen in brauchbare selektive Filter umwandeln. Von allen hier angeführten Filtern sind die besten der blauviolette Filter von SOG. und der blauviolette BG. 4 von *Schott*. Sie besitzen einen relativ schmalen Streifen der Durchlässigkeit im Blauviolett und noch einen ziemlich breiten im Ultraviolett, den wir aber durch die uns schon bekannten Ultraviolettlöschfilter ganz eliminieren können. Durch passende Wahl der letzten können wir nach Wunsch das Blauviolett oder das Blau allein abfiltrieren.

TABELLE 38.

UV.-Blauglasfilter von SOG.

Dicke 2 mm.

Wellen- länge in $m\mu$	Durch- lässigkeit D_1
750	0.00
700	0.00
650	0.00
600	0.00
550	0.00
500	0.00
475	0.03
450	0.08
435	0.20
425	0.40
400	0.50
370	0.50
350	0.56
330	0.50
300	0.12
275	0.00
250	0.00

Die geringe Durchlässigkeit von Wärmestrahlen, falls sie störend wirkt, können wir wiederum durch Wärmelöschfilter eliminieren. Einen rein violetten Filter besitzen wir heutzutage noch nicht und nur mit Zuhilfenahme spezieller Farbstoffe können wir ihn herstellen. (Vgl. S. 1702).

Dieser Filter läßt viel Ultraviolett und einen relativ schmalen Bereich von Blauviolett durch. Das erste kann durch entsprechende Ultraviolettlöschfilter leicht abgeschnitten werden, und dann bekommt man ein gut reines Blauviolett mit 50%iger Abschwächung. Die Resultate der Messung der Tabelle 38 sind in dem Diagramm Fig. 1119 wiedergegeben.

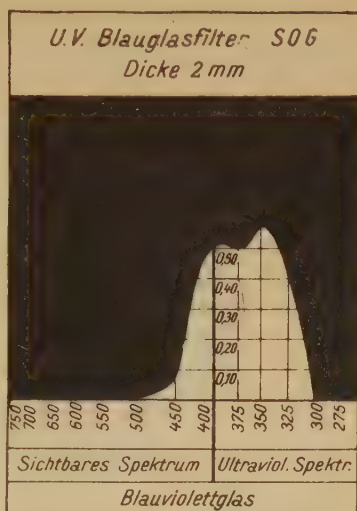


Fig. 1119.

TABELLE 39.

Blauviolettglas BG. 4.

Spezifisches Gewicht 2.41, Haltbarkeit 5.

Reflektionsvermögen 0.921.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in mμ	D_1	Wellenlänge in mμ	D_1
281	0.00	850	0.12
302	0.00	950	0.11
312	0.00	1050	0.12
334	0.04	1150	0.13
366	0.74	1300	0.12
405	0.88	1450	0.11
436	0.87	1600	0.14
480	0.53	1800	0.21
509	0.16	2000	0.31
546	0.01	2200	0.45
578	0.01	2400	0.59
644	0.00	2600	0.63
700	0.07	2800	0.45
775	0.13	3000	0.40

In der Fig. 1120 sind die Resultate dieser Messungen graphisch dargestellt. In der Fig. 1121 sind die Durchlässigkeiten D_2 für 2 mm dicke Platten angegeben, die aus den Messungen der Tabelle nach der Formel $D_2 = D_1^2$ berechnet worden sind.

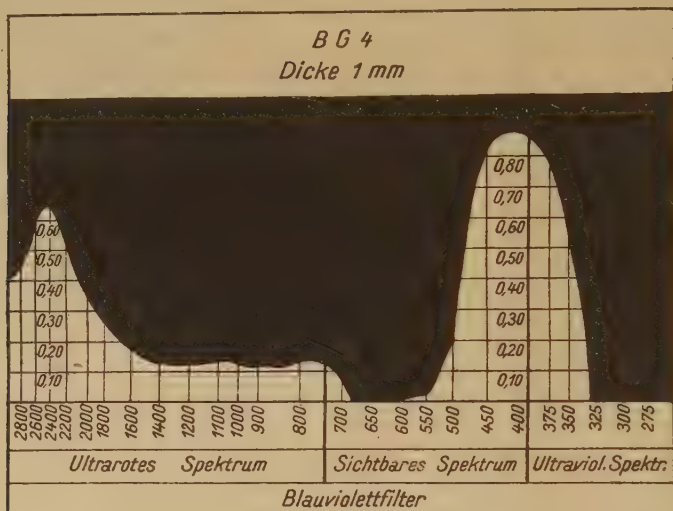


Fig. 1120.

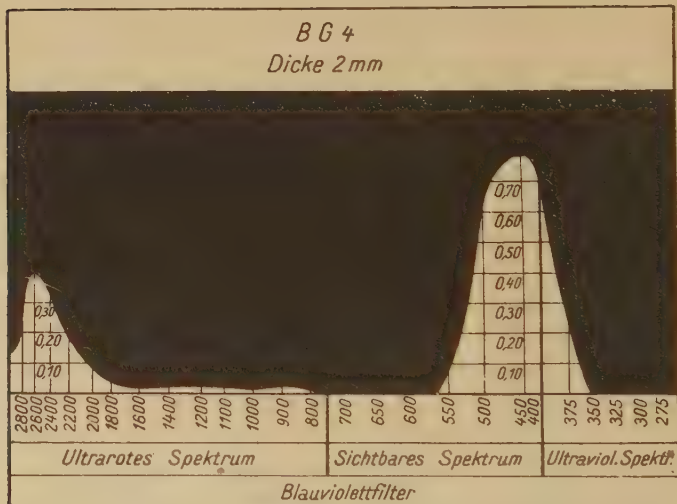


Fig. 1121.

Von allen blauen Filtern von *Schott* ist dieser der beste. Er ist selektiv und seine Selektivität läßt sich durch verschiedene Kombinationen noch erhöhen.

TABELLE 40. B l a u g l a s B G. 5.

Spezifisches Gewicht 2·55, Haltbarkeit 1. Reflexionsvermögen 0·917.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellen- länge in $m\mu$	D_1	Wellen- länge in $m\mu$	D_1
281	0·00	850	0·10
302	0·00	950	0·12
312	0·00	1050	0·15
334	0·00	1150	0·19
366	0·08	1300	0·24
405	0·39	1450	0·29
436	0·50	1600	0·34
480	0·41	1800	0·42
509	0·22	2000	0·49
546	0·08	2200	0·59
578	0·05	2400	0·68
644	0·02	2600	0·69
700	0·13	2800	0·55
775	0·13	3000	0·37

In der Fig. 1122 sind die Resultate dieser Messungen graphisch dargestellt. In der Fig. 1123 sind die Durchlässigkeiten D_2 für 2 mm dicke Platten angegeben, die aus den Messungen der Tabelle 40 nach der Formel $D_2 = D_1^2$ berechnet worden sind.

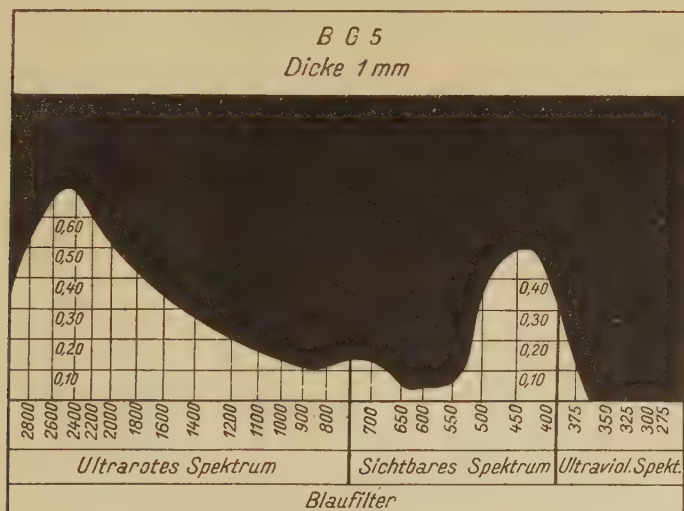


Fig. 1122.

Diese beiden Filter sind tiefblauviolett, aber lassen das Licht zu stark abgeschwächt durch.

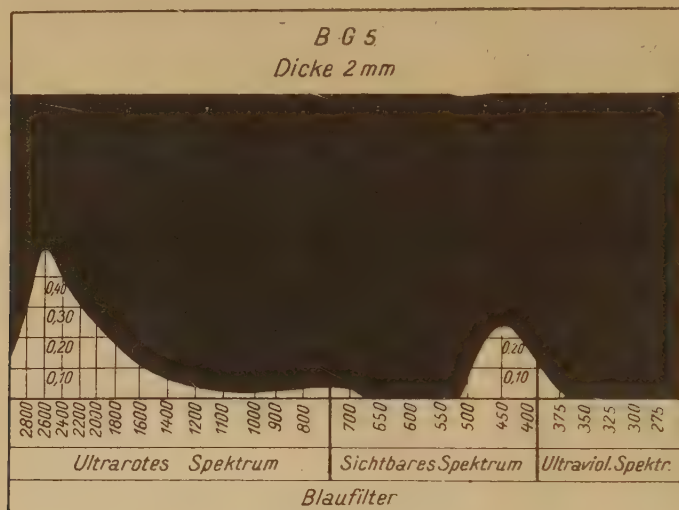


Fig. 1123.

TABELLE 41.

Blauglas BG. 6.

Spezifisches Gewicht 2.55, Haltbarkeit 1. Reflexionsvermögen 0.916.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.00
302	0.00	950	0.12
312	0.00	1050	0.15
334	0.00	1150	0.18
366	0.07	1300	0.23
405	0.37	1450	0.27
436	0.46	1600	0.31
480	0.34	1800	0.38
509	0.13	2000	0.46
546	0.03	2200	0.55
578	0.01	2400	0.66
644	0.01	2600	0.69
700	0.13	2800	0.53
775	0.14	3000	0.36

In der Fig. 1124 sind die Resultate dieser Messungen graphisch dargestellt. Dieser Filter gibt zwar ein ziemlich gutes selektives Blau, aber zu stark abgeschwächt.

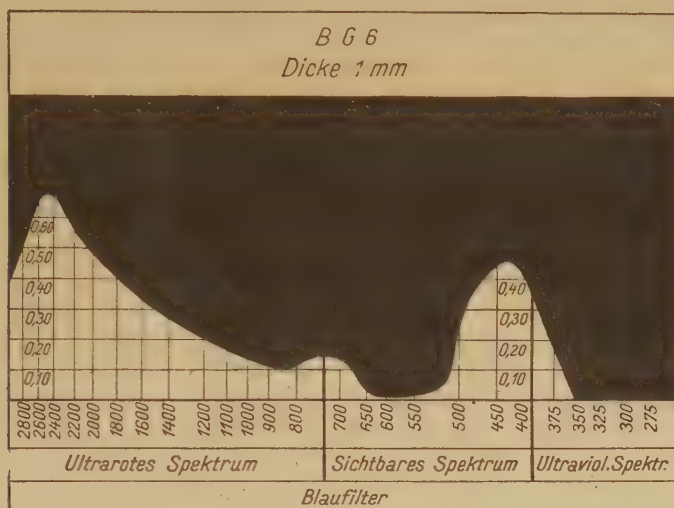


Fig. 1124.

TABELLE 42.

Blauviolettglas BG. 12.

λ = Wellenlänge in $m\mu$.

D = Durchlässigkeiten.

Weitere Angaben fehlen.

λ	D	λ	D
281	—	480	0.41
302	—	509	0.09
312	0.01	546	0.01
334	0.36	578	—
366	0.77	644	—
405	0.85	700	0.04
436	0.80	775	?

Dieser Filter läßt hauptsächlich das violette und blaue Licht durch. Das Ultraviolett kann abfiltriert werden. Das Maximum liegt im Violett. Man kann aber nebst dem Ultraviolett auch Violett abschneiden, so daß wir dann einen guten Blaufilter bekommen. Dieser Filter gehört zu den neuen Fabrikaten von Schott

und es fehlen noch die weiteren Angaben über seine Eigenschaften und über seine Durchlässigkeit im Ultrarot.

TABELLE 43.

Blaugrünfilter BG. 13.

λ = Wellenlänge in $m\mu$. D = Durchlässigkeit.

Weitere Angaben fehlen.

λ	D	λ	D
281	—	480	0.22
302	—	509	0.89
312	—	546	0.81
334	—	578	0.70
366	0.37	644	0.39
405	0.78	700	—
436	0.88	775	—

Das Maximum der Durchlässigkeit liegt im blaugrünen Teil des Spektrums. Der Streifen der Durchlässigkeit dehnt sich aber zu breit aus, um dieses Glas als einen selektiven Filter benutzen zu können. Weitere Angaben über Durchlässigkeit im Ultrarot und über andere Eigenschaften fehlen noch.

TABELLE 44.

Blaufilter BG. 14.

λ = Wellenlänge in $m\mu$. D = Durchlässigkeit.

Weitere Angaben fehlen.

λ	D	λ	D
281	—	480	0.95
302	—	509	0.90
312	0.11	546	0.81
334	0.68	578	0.7
366	0.92	644	0.44
405	0.98	700	0.30
436	0.98	775	—

Dieser Filter läßt den blauvioletten Teil des Spektrums am stärksten durch, aber auch der größte Teil der anderen Wellen wird ebenfalls beträchlich durchgelassen, so daß dieses Glas als Filter kaum zu gebrauchen ist.

TABELLE 45. Blauviolettglas BG.2.

Spezifisches Gewicht 2.29, Haltbarkeit 1. Reflexionsvermögen 0.925.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.83
302	0.02	950	0.74
312	0.13	1050	0.61
334	0.41	1150	0.50
366	0.76	1300	0.41
405	0.74	1450	0.38
436	0.52	1600	0.37
480	0.06	1800	0.38
509	0.02	2000	0.41
546	0.02	2200	0.46
578	0.00	2400	0.51
644	0.00	2600	0.53
700	0.32	2800	0.48
775	0.84	3000	0.35

In der Fig. 1125 sind die Resultate dieser Messungen graphisch dargestellt. In der Fig. 1126 sind die Durchlässigkeiten D_2 für 2 mm dicke Platten angegeben, die aus den Messungen der Tabelle 45 nach der Formel $D_2 = D_1^2$ berechnet worden sind.

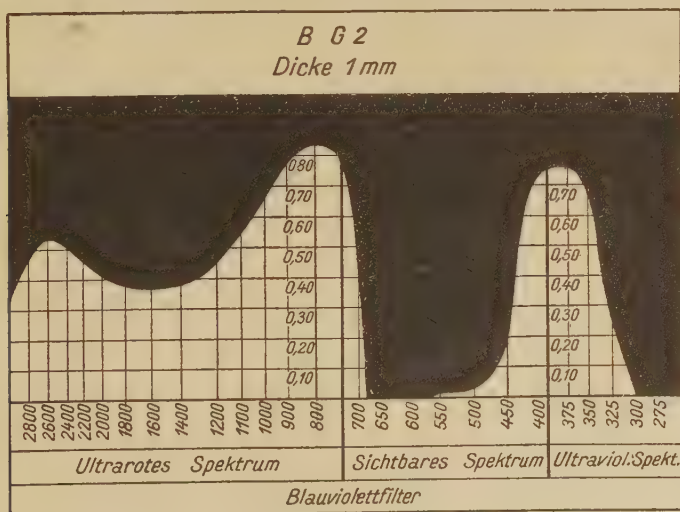


Fig. 1125.

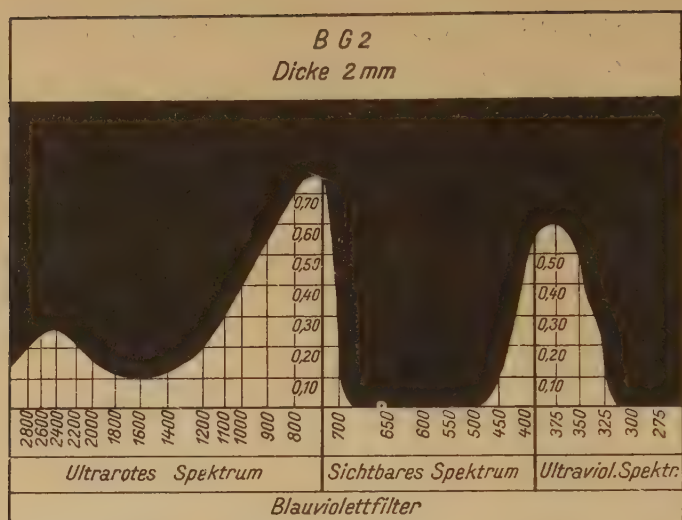


Fig. 1126.

Dieser Filter ist tief Blauviolett. Durch Auslöschen von Ultraviolett, erhält man einen guten Selektivfilter. Das rote Licht muß ebenfalls vernichtet werden. Kann in Kombination mit anderen Filtern auch zur Isolierung eines schmalen roten Streifens dienen.

TABELLE 46. Blauviolettglas BG. 1.

Spezifisches Gewicht 2.50, Haltbarkeit 3. Reflexionsvermögen 0.915.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.04	850	0.97
302	0.40	950	0.93
312	0.64	1050	0.86
334	0.93	1150	0.76
366	0.97	1300	0.58
405	0.97	1450	0.45
436	0.86	1600	0.40
480	0.44	1800	0.44
509	0.14	2000	0.50
546	0.04	2200	0.59
573	0.05	2400	0.69
644	0.01	2600	0.74
700	0.51	2800	0.75
775	0.94	3000	0.55

In der Fig. 1127 sind die Resultate dieser Messungen graphisch dargestellt. In der Fig. 1128 sind die Durchlässigkeiten D_2 für 2 mm

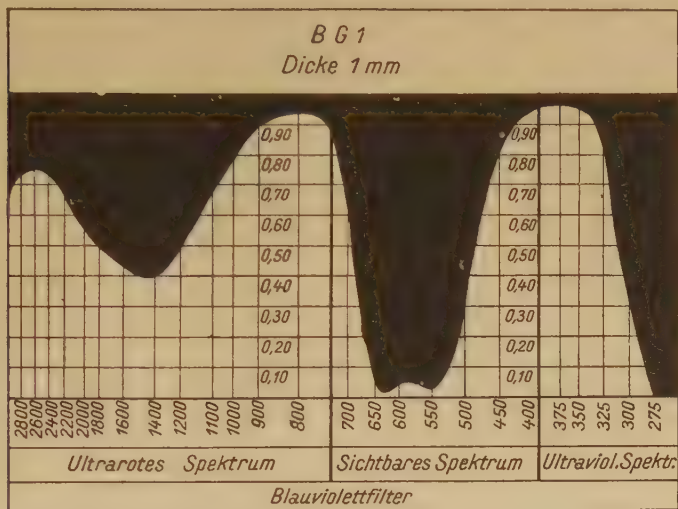


Fig. 1127.

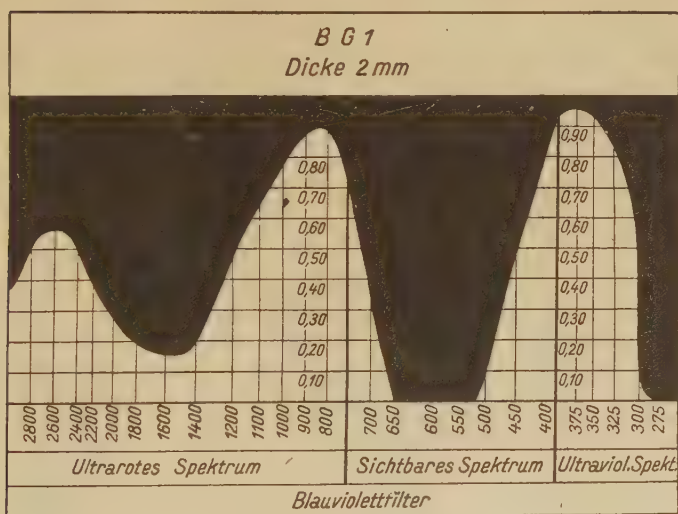


Fig. 1128.

dicke Platten angegeben, die aus den Messungen der Tabelle 46 nach der Formel $D_2 = D_1^2$ berechnet worden sind.

Durch Kombination mit anderen Filtern kann man einen brauchbaren Selektivfilter für Blau, Blaugrün und Rot herstellen.

TABELLE 47. Hellblauglas 8.

Spezifisches Gewicht 2·71, Haltbarkeit 3. Reflexionsvermögen 0·913.

 D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0·00	850	0·32
302	0·00	950	0·36
312	0·00	1050	0·44
334	0·23	1150	0·51
366	0·75	1300	0·60
405	0·94	1450	0·68
436	0·98	1600	0·75
480	0·97	1800	0·82
509	0·96	2000	0·86
546	0·91	2200	0·90
578	0·84	2400	0·89
644	0·57	2600	0·87
700	0·42	2800	0·77
775	0·34	3000	0·56

In der Fig. 1129 sind die Resultate dieser Messungen graphisch dargestellt. In der Fig. 1130 sind die Durchlässigkeiten D_2 für 2 mm dicke Platten angegeben, die aus den Messungen der Tabelle 47 nach der Formel $D_2 = D_1^2$ berechnet worden sind.

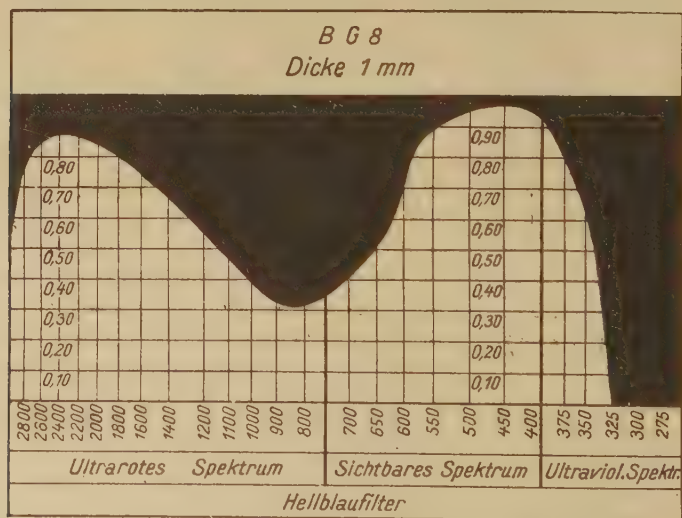


Fig. 1129.

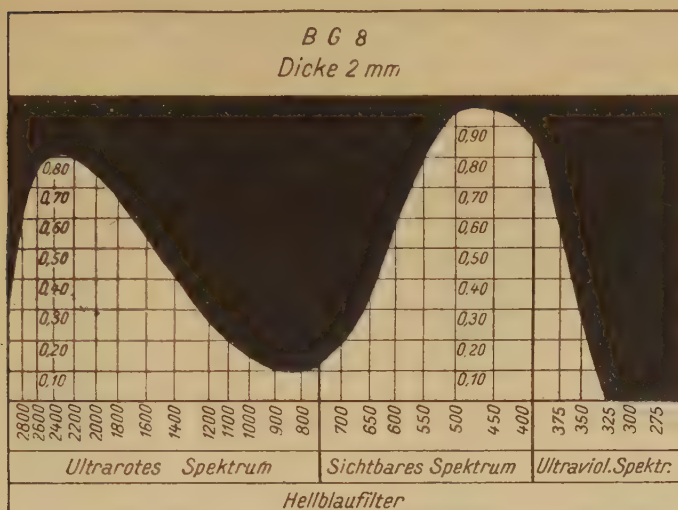


Fig. 1130.

Dieser Filter ist weder selektiv, noch komplementär und nur in Kombination mit anderen Filtern wird er vielleicht etwas Brauchbares geben.

TABELLE 48. B l a u g l a s 9.

Spezifisches Gewicht 2.56, Haltbarkeit 4. Reflexionsvermögen 0.914.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellen- länge in $m\mu$	D_1	Wellen- länge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.46
302	0.00	950	0.38
312	0.01	1050	0.34
334	0.21	1150	0.33
366	0.67	1300	0.36
405	0.90	1450	0.42
436	0.94	1600	0.49
480	0.96	1800	0.56
509	0.96	2000	0.59
546	0.95	2200	0.62
578	0.93	2400	0.64
644	0.86	2600	0.65
700	0.74	2800	0.51
775	0.56	3000	0.50

In der Fig. 1131 sind die Resultate dieser Messungen graphisch dargestellt. In der Fig. 1132 sind die Durchlässigkeiten D_2 für 3 mm

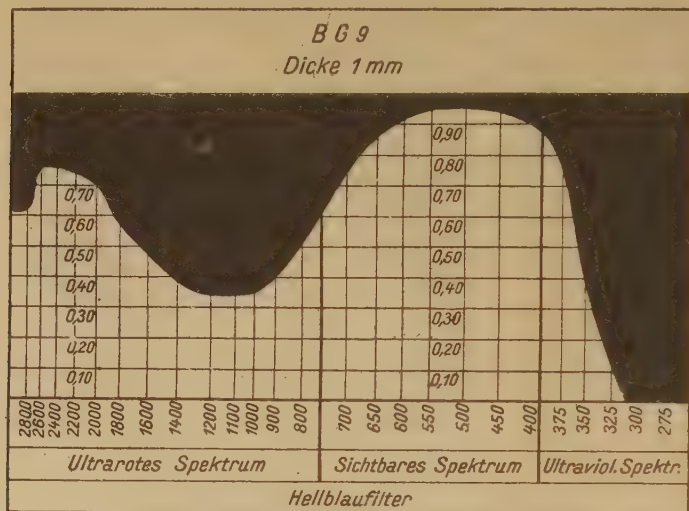


Fig. 1131.

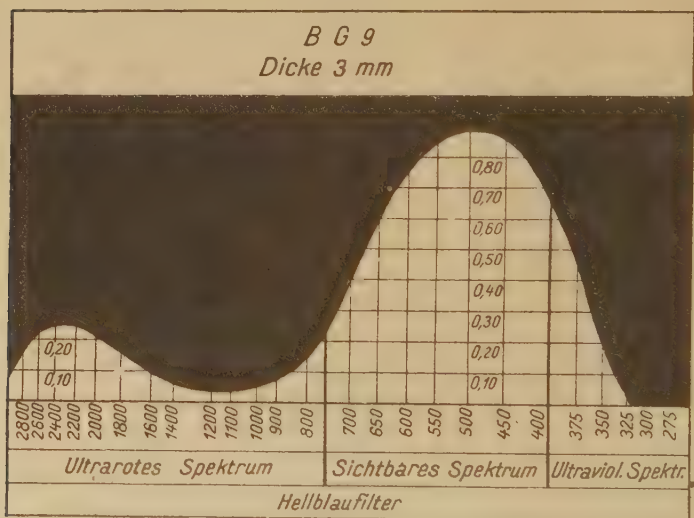


Fig. 1132.

dicke Platten angegeben, die aus den Messungen der Tabelle 48 nach der Formel $D_2 = D_1^3$ berechnet worden sind.

Für diesen Filter gilt dasselbe, was für den BG. 8 gesagt wurde.

TABELLE 49. Hellblauglas BG. 10.

Spezifisches Gewicht 2.60, Haltbarkeit 0.5. Reflexionsvermögen 0.916.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.31
302	0.00	950	0.25
312	0.00	1050	0.24
334	0.14	1150	0.26
366	0.64	1300	0.31
405	0.85	1450	0.39
436	0.93	1600	0.47
480	0.95	1800	0.53
509	0.96	2000	0.55
546	0.94	2200	0.56
578	0.88	2400	0.58
644	0.75	2600	0.55
700	0.62	2800	0.47
775	0.42	3000	0.46

In der Fig. 1133 sind die Resultate dieser Messungen graphisch dargestellt. In der Fig. 1134 sind die Durchlässigkeiten D_2 für 2 mm dicke Platten angegeben, die aus den Messungen der Tabelle 49 nach der Formel $D_2 = D_1^2$ berechnet worden sind.

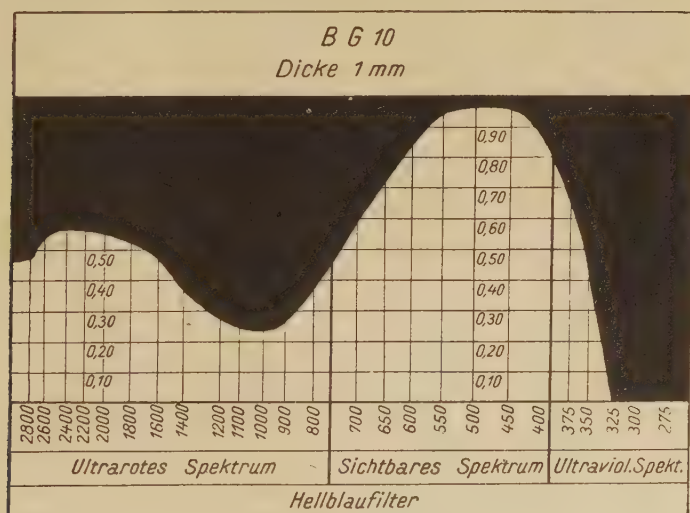


Fig. 1133.

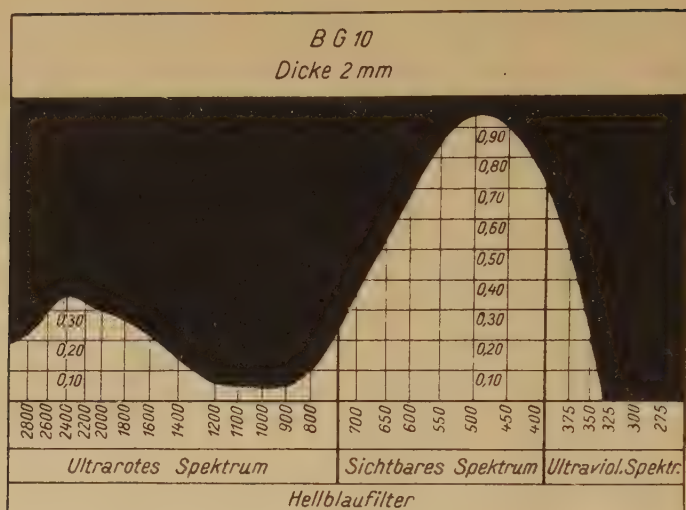


Fig. 1134.

Auch dieser Filter ist weder ein komplementärer noch ein selektiver.

TABELLE 50. Hellblauglas BG. 11.

(Didymglas).

Spezifisches Gewicht 2.57, Haltbarkeit 1. Reflexionsvermögen 0.913.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.92
302	0.00	950	0.98
312	0.38	1050	0.99
334	0.82	1150	0.99
366	0.95	1300	0.98
405	0.97	1450	0.97
436	0.96	1600	0.96
480	0.93	1800	0.97
509	0.95	2000	0.97
546	0.99	2200	0.96
578	0.70	2400	0.93
644	1.00	2600	0.87
700	0.99	2800	0.76
775	0.99	3000	0.54

In der Fig. 1135 sind die Resultate dieser Messungen graphisch dargestellt. In der Fig. 1136 sind die Durchlässigkeiten D_2 für 8 mm dicke Platten angegeben, die aus den Messungen der Tabelle 50 nach der Formel $D_2 = D_1^8$ berechnet worden sind.

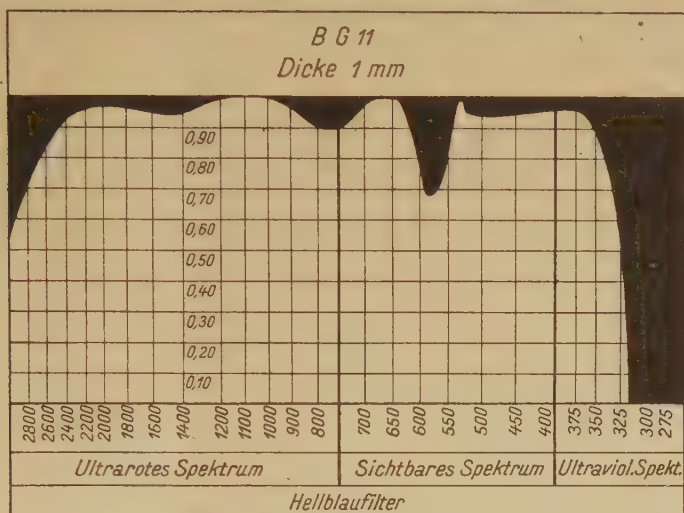


Fig. 1135. Didymglas.

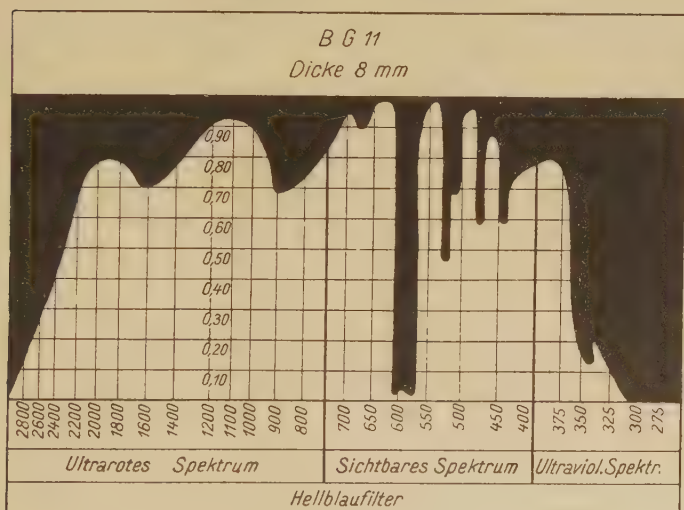


Fig. 1136. Didymglas.

Diesen Filter kann man schlechthin als einen „komplementären“ bezeichnen, weil er einen schmalen, aber starken Absorptionsstreifen im Gelb besitzt und deshalb komplementär schwach blau gefärbt erscheint. Das Hantieren mit solchen dicken

Platten von 8 mm bereitet gewisse Schwierigkeiten. Auch SOG. haben ähnliche Gläser von verschiedenen Dicken, unter den Namen „Didymgläser“ in den Handel gebracht. Derartige Gläser können nur für irgendwelche spezielle Zwecke benutzt werden. So z. B. in der Kombination mit dem grünen Filter VG.1 oder VG.2 ergibt sich für das Quecksilberlicht ein monochromatisches Licht für die grüne Linie 546 m μ .

U r a n g l a s.

Das Uranglas besitzt bekanntlich die Eigenschaft, im Licht grünlich zu fluorescieren. Diese Eigenschaft findet zur Herstellung von Uranglasplatten, die man zur Einstellung und Justierung des ultravioletten Teiles des Spektrums in Quarzspektrograph, Quarzspektroskop usw. benutzt, ihre Verwendung. Das Fluorescenzlicht ist nicht besonders stark und auch die Spektrallinien treten nicht besonders scharf hervor. Deshalb verwendet man für diese Zwecke heutzutage andere Uransalze, wie z. B. das Doppelsalz Uranyl-ammoniumfluorid [siehe darüber Kapitel 2 (1), Teil III].

Für einen Lichtfilter ist dieses Glas auch nicht geeignet, wie es aus der Durchlässigkeitstabelle 51 und dem Diagramm Fig. 1137 klar ersichtlich ist. Auch von SOG. werden Uranglasplatten geliefert, die ebenfalls keine besseren Eigenschaften besitzen.

TABELLE 51. U r a n g l a s GG. 12.

Spezifisches Gewicht 2.57, Haltbarkeit 2 bis 3.

Reflexionsvermögen 0.199.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in m μ	D_1	Wellenlänge in m μ	D_2
281	0.00	850	1.00
302	0.00	950	1.00
312	0.00	1050	1.00
334	0.03	1150	1.00
366	0.74	1300	1.00
405	0.53	1450	1.00
436	0.71	1600	0.99
480	0.90	1800	0.99
509	0.96	2000	0.99
546	0.99	2200	0.99
578	1.00	2400	0.98
644	1.00	2600	0.95
700	1.00	2800	0.80
775	1.00	3000	0.67

In der Fig. 1137 sind die Resultate dieser Messungen graphisch dargestellt.

Dieser Filter gehört sicher zu den schlechteren, wie aus dem Diagramm zu ersehen.

Vielleicht in Kombination mit irgendeinem Farbstofffilter wird er zu gebrauchen sein.

Da aber dieses Glas fluoresciert, so kann es zur Konstatierung der Ultraviolettstrahlen dienen.

In der Praxis wird gewöhnlich ein 4 mm dickes Glas benutzt.

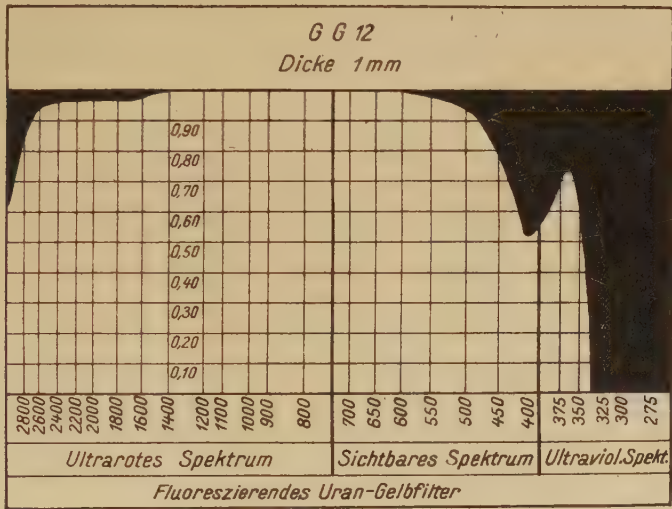


Fig. 1137.

7. Verschiedene Methoden der gleichmäßigen Abschwächung des Lichtes aller Farben.

a) Gelatinegraufilter.

Öfters braucht man eine gleichmäßige Abschwächung aller Farben. Dazu kann ein Farbstoff genommen werden, der auch alle Farben gleichmäßig absorbiert, d. h. einen idealen schwarzen Farbstoff darstellt und in verdünntem Zustande oder dünnen Schichtdicken neutralgrau aussehen muß. Derartige ideale Körper besitzen wir zwar nicht, aber man ist heutzutage imstande, derartige Grau- oder Schwarzfilter in befriedigender Weise herzustellen. Als erster, zwecks Herstellung eines Graukeiles, hatte *H. Stolze*¹⁾ (1883)

¹⁾ *H. Stolze*: Photogr. Wochenbl. 17 (1883); vgl. auch *Eder*: Photogr. Ind. H. 18, 1 (1927).

eine Auflösung der Tusche in Gelatine benutzt. Später hat *Goldberg*¹⁾ dazu Lampenschwarz von der Firma *Winsor & Newton* verwendet. Diese Emulsion gibt in dünnen Schichten einen gelblichen Ton, der mit einem blauen Anilinfarbstoff neutralisiert werden muß. In der letzten Zeit empfiehlt *Goldberg* dazu eine Mischung von Perltusche von *Günther Wagner* (Hannover) und Diaminblauschwarz von *Leopold Cassella* (Frankfurt a. M.).

Genauere Angaben kann man hier nicht machen, weil sie stark von dem Zweck der Anwendung abhängig sind. Im allgemeinen arbeitet man ungefähr so wie bei der Herstellung der Farb-gelatinefilter.

Man kann selbstverständlich diese Farbstoffkombinationen auch im flüssigen Zustande benutzen, d. h. auch grauschwarze flüssige Filter herstellen.

Es ist aber selbstverständlich, daß man diese Filter vorher spektrographisch und spektrophotometrisch prüft, damit man feststellt, in welchem Maße diese Filter die verschiedenen Wellenlängen gleichmäßig abschwächen und die eventuellen Korrekturen auf die Selektivität bestimmt.

b) Glasgraufilter.

Die Graufilter bezwecken, wie gesagt, eine gleichmäßige quantitative Lichtabschwächung bei allen Wellenlängen. Das wären die idealen neutralgrauen Filter, die wir auch in Form der Drahtnetze besitzen (siehe weiter unten). Die vorliegenden Graufiltergläser von *Schott* von NG. 7 bis NG. 1 sind es bei weitem nicht, wie es aus den Tabellen 58 bis 52 der Durchlässigkeiten und den Diagrammen Fig. 1138 bis 1142 zu ersehen ist. Die Abschwächungen des Lichtes bei verschiedenen Wellenlängen sind gar nicht dieselben, sondern verändern sich mit der Wellenlänge, indem sie in der Richtung zu den kürzeren Wellen zunehmen. Manche Filter lassen fast kein Ultraviolett durch. Einigermaßen gleiche Abschwächung im sichtbaren Teile ergibt der Filter NG. 5. Für streng quantitative Untersuchungen sind diese Filter ungeeignet und können mit den Metalldrahtnetzfiltern nicht konkurrieren. Die letzteren repräsentieren eine ideale Abschwächungsmethode und verdienen vollständig, den Namen „Neutralgraufilter“ zu tragen (siehe darüber nächstes Kapitel). Dafür können diese Filter für photographische Zwecke oder zu direkter Beobachtung durch die starken Lichtquellen, wie Kohlenbogenlicht, Quecksilberbogenlicht, Sonnenlicht und Magnesiumlicht mit Erfolg verwendet werden.

¹⁾ *Goldberg*: Zeitschr. f. wiss. Photogr. **10**. 238 (1911); Trans. Faraday Soc. **19**. 349 (1923); Aufgaben des photographischen Bildes. Halle 1925. S. 94.

TABELLE 52. Grauglas NG. 1.
(Dunkel.)

Spezifisches Gewicht 2·48, Haltbarkeit 1. Reflexionsvermögen 0·914.
 D_1 = Durchlässigkeit für 0·1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0·00	850	0·49
302	0·00	950	0·48
312	0·00	1050	0·50
334	0·00	1150	0·54
366	0·21	1300	0·51
405	0·29	1450	0·63
436	0·32	1600	0·67
480	0·36	1800	0·71
509	0·36	2000	0·73
546	0·36	2200	0·76
578	0·36	2400	0·78
644	0·37	2600	0·78
700	0·45	2800	0·76
775	0·50	3000	0·72

In der Fig. 1138 sind die Resultate der Messungen graphisch dargestellt. Dieser Filter ergibt auch eine ziemlich gute Konstanz der Durchlässigkeit im sichtbaren Teile des Spektrums, etwa 36%.

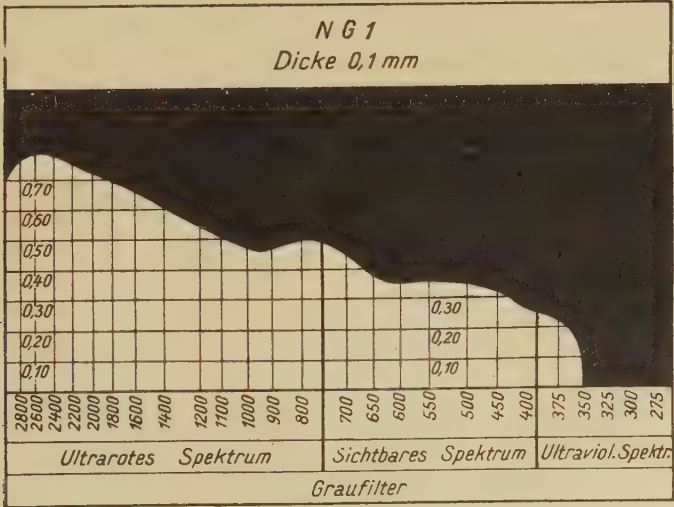


Fig. 1138.

Im Rot steigt sie bis 50 %. Ultraviolett ist fast ganz ausgelöscht, die Wärmestrahlen werden dagegen stark durchgelassen.

TABELLE 53. Graufilter NG. 7.

λ = Wellenlänge in $m\mu$. D = Durchlässigkeit.

Weitere Angaben fehlen.

λ	D	λ	D
281	—	480	0.38
302	—	509	0.33
312	—	546	0.36
334	0.01	578	0.27
366	0.17	644	0.19
405	0.37	700	—
436	0.44	775	—

Dieses Glas stellt ein Mittelgraufilter von durchschnittlicher Durchlässigkeit von etwa 35 % im sichtbaren Teile des Spektrums dar. Die Gleichmäßigkeit der Durchlässigkeit ist aber keine besonders gute. Auch bei diesem Filter wird das Ultraviolett fast ganz ausgelöscht. Weitere Angaben über andere Eigenschaften fehlen noch.

TABELLE 54. Grauglas NG. 5.

(Hell.)

Spezifisches Gewicht 2.42, Haltbarkeit 1. Reflexionsvermögen 0.919.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellen- länge in $m\mu$	D_1	Wellen- länge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.61
302	0.00	950	0.59
312	0.00	1050	0.59
334	0.00	1150	0.61
366	0.29	1300	0.65
405	0.54	1450	0.70
436	0.59	1600	0.73
480	0.63	1800	0.76
509	0.65	2000	0.78
546	0.66	2200	0.78
578	0.68	2400	0.76
644	0.70	2600	0.69
700	0.70	2800	0.58
775	0.65	3000	0.40

In der Fig. 1139 sind die Resultate dieser Messungen graphisch dargestellt.

Dieser Filter ergibt im sichtbaren Teile des Spektrums eine ungefähr gleichmäßige Abschwächung des Lichtes, indem durchschnittlich 65 % durchgelassen werden.

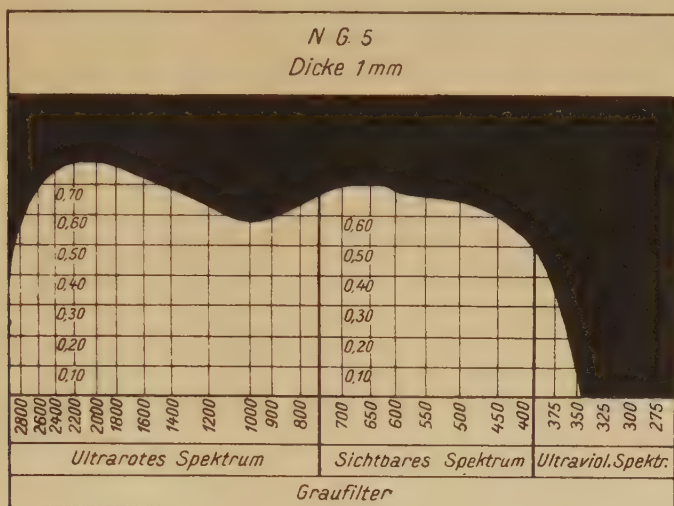


Fig. 1139.

TABELLE 55.

Hellgraufilter NG. 6.

λ = Wellenlänge in $m\mu$.

D = Durchlässigkeit.

Weitere Angaben fehlen.

λ	D	λ	D
281	—	480	0.94
302	—	509	0.93
312	—	546	0.93
334	0.01	578	0.94
366	0.46	644	0.89
405	0.87	700	?
436	0.95	775	?

Dieses Glas stellt einen guten hellgrauen Filter dar, weil es im sichtbaren Teile des Spektrums fast eine gleichmäßige Durchlässigkeit von 94% oder gleichmäßige Abschwächung von 6% des sichtbaren Lichtes ergibt.

Seine besondere Eigenschaft besteht noch darin, daß er das äußerste Ultraviolett gar nicht durchläßt, d. h. mit der Linie 366 $m\mu$ es ganz abschneidet; er könnte deshalb eventuell auch als ein Ultraviolettlöschfilter fungieren.

Weitere Angaben fehlen, weil er zu den ganz neuen Fabriken von *Schott* gehört.

TABELLE 56.

G r a u g l a s NG. 2.

Spezifisches Gewicht 2.25, Haltbarkeit 1.

Reflexionsvermögen 0.927.

D_1 = Durchlässigkeit für 0.1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.04	850	0.80
302	0.17	950	0.81
312	0.23	1050	0.85
334	0.39	1150	0.85
366	0.46	1300	0.86
405	0.55	1450	0.88
436	0.58	1600	0.89
480	0.57	1800	0.90
509	0.58	2000	0.91
546	0.61	2200	0.92
578	0.60	2400	0.93
644	0.64	2600	0.93
700	0.77	2800	0.89
775	0.80	3000	0.87

In der Fig. 1140 sind die Resultate dieser Messungen graphisch dargestellt.

Dieser Filter ergibt eine ziemlich gute Konstanz der Durchlässigkeit im sichtbaren Teile, etwa 60%. Im roten Teil steigt sie bis 80%.

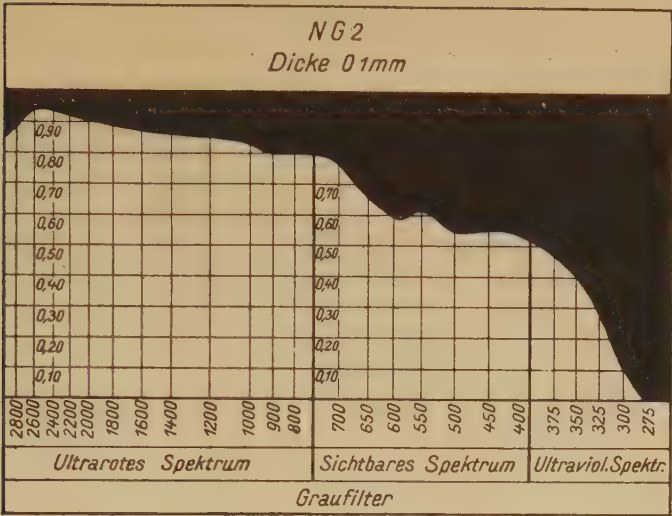


Fig. 1140.

TABELLE 57. Grauglas NG. 4.

Spezifisches Gewicht 2.42, Haltbarkeit 1. Reflexionsvermögen 0.919.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellen- länge in $m\mu$	D_1	Wellen- länge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.42
302	0.00	950	0.41
312	0.00	1050	0.41
334	0.00	1150	0.44
366	0.02	1300	0.50
405	0.17	1450	0.55
436	0.21	1600	0.59
480	0.28	1800	0.63
509	0.30	2000	0.66
546	0.29	2200	0.68
578	0.31	2400	0.67
644	0.36	2600	0.62
700	0.42	2800	0.47
775	0.42	3000	0.23

In der Fig. 1141 sind die Resultate dieser Messungen graphisch dargestellt.

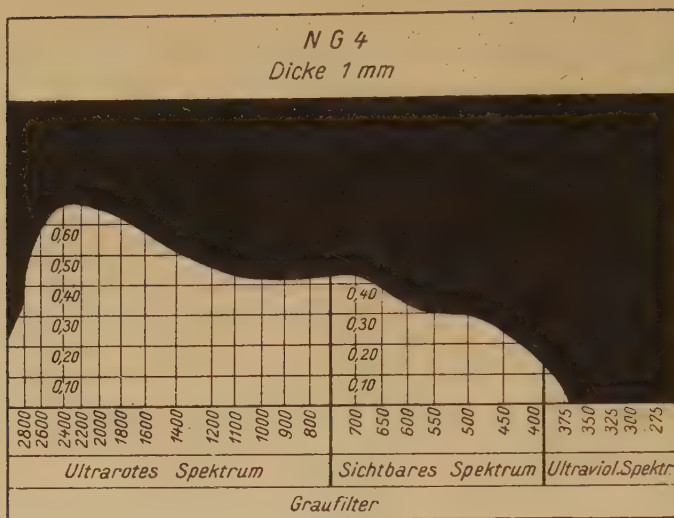


Fig. 1141.

Dieses Glas stellt einen mit der Wellenlänge stark veränderlichen Filter dar, das noch dazu das Ultraviolett fast ganz auslöscht.

TABELLE 58. Grauglas NG. 3.

(Dunkel.)

Spezifisches Gewicht 2.42, Haltbarkeit 1. Reflexionsvermögen 0.917.

D_1 = Durchlässigkeit für 1 mm Dicke.

Wellenlänge in $m\mu$	D_1	Wellenlänge in $m\mu$	D_1
281	0.00	850	0.24
302	0.00	950	0.24
312	0.00	1050	0.25
334	0.00	1150	0.29
366	0.00	1300	0.34
405	0.04	1450	0.40
436	0.07	1600	0.47
480	0.09	1800	0.52
509	0.10	2000	0.54
546	0.11	2200	0.56
578	0.12	2400	0.58
644	0.14	2600	0.56
770	0.18	2800	0.32
775	0.24	3000	0.26

In der Fig. 1142 sind die Resultate dieser Messungen graphisch dargestellt.

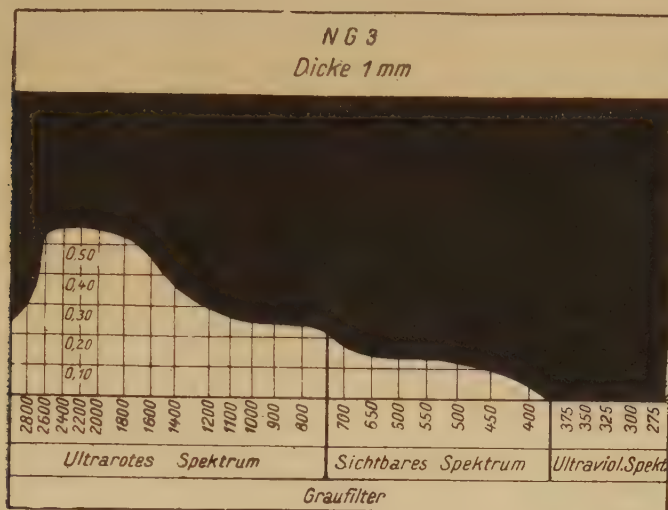


Fig. 1142.

Dieser Filter läßt gar kein Ultraviolett durch; schwächt sehr stark den sichtbaren Teil, läßt dafür die Wärmestrahlen relativ gut durch.

c) Graufilter aus Drahtnetzen.

Zur gleichmäßigen Abschwächung des Lichtes aller Farben kann man, wie zuerst *Ham*, *Fehr* und *Bitner*¹⁾ und dann *Winther*²⁾ gezeigt haben, feine Drahtnetze verwenden; *Landsberg*³⁾ konnte weiter beweisen, daß der Abschwächungskoeffizient für alle Wellenlängen derselbe bleibt. Die Messungen wurden sowohl im sichtbaren wie auch im ultravioletten Lichte ausgeführt. Man benutzt je nach dem erforderlichen Abschwächungsgrad eine Reihe von Netzen von verschiedener Maschengröße. Dieselbe kann von etwa 600 bis etwa 3000 pro Quadratcentimeter variieren. Die Netze werden aus Kupfer, Nickel, Kupferbronze⁴⁾ hergestellt. Sie müssen geschwärzt werden. Dazu werden dieselben mit konzentrierter Lösung von Kupfernitrat durch Zerstäubung benetzt und dann vorsichtig geglüht. Das Kupfernitrat wird dabei in Kupferoxyd verwandelt, das die Drähte mit einem feinen schwarzen Überzug bedeckt. Es muß nur

¹⁾ R. Ham, R. Fehr und R. Bitner: Journ. Franklin-Inst. **178**. 299 (1915).

²⁾ Ch. Winther: Zeitschr. f. wiss. Photogr. **22**. 125 (1923).

³⁾ G. Landsberg: Zeitschr. f. Phys. **45**. 474 (1927).

⁴⁾ Von der Firma F. Köhler, Leipzig, zu beziehen.

dafür gesorgt werden, daß keine Verstopfung der Maschen eintritt. Man kann die Netze auch mit Schwarzmattlack¹⁾ von beiden Seiten bestreichen und durch kräftiges Durchblasen der Luft die Maschen von Tropfen befreien. Diese Methode ist viel einfacher. Der Abschwächungskoeffizient wird mit Hilfe des Spektralphotometers auf die übliche Weise für einige Wellenlängen bestimmt. Durch Einstellung in den Strahlengang verschiedener Netze in verschiedener Zahl kann die gewünschte Abschwächung jedes Lichtes quantitativ erzielt werden. Die Drahtnetze sind billig, leicht herzustellen und auszumessen, nehmen wenig Raum ein und mit ihnen ist leicht zu hantieren. Somit repräsentieren sie uns die idealste Form einer Lichtabschwächungsmethode und können mit vollem Recht als „Neutralgraufilter“ bezeichnet werden.

Von der Firma *F. Köhler* (Leipzig) sind nach Angaben des Verfassers für diesen Zweck passende Gestelle und Fassungen ausgearbeitet, die es gestatten, leicht die verschiedenen Drahtnetze zueinander parallel, aber unter verschiedenem Drehwinkel zu stellen.

Bei der Aufstellung mehrerer Drahtnetze hintereinander muß man darauf aufpassen, daß man keine *Moiré*-erscheinung bekommt. Dieselbe erhält man in dem Falle, wenn die Quadrate der beiden Netze parallele Stellung zueinander einnehmen. Dann sieht man dunkle, breite Streifen verschiedener Form auftreten, die bei den optischen Untersuchungen besonders störend wirken können. Diesem Übel ist sehr leicht abzuhelpen, indem man die Drahtnetze zueinander etwas gedreht stellt, d. h. die Quadrate bilden, obgleich ihre Flächen parallel bleiben, miteinander einen geringen Winkel. Wenn man mehrere Drahtnetze aufstellt, so müssen alle zueinander unter einem Winkel gestellt werden und dabei so, daß keines mit irgendeinem anderen eine parallele Stellung bekommt. Mehrere Drahtnetze ergeben sozusagen eine Spiralaufstellung. Weiter ist es ratsam, die Drahtnetze nicht dicht aneinander, sondern etwa 1 cm weit voneinander entfernt aufzustellen.

d) Röhrenphotometermethode.

Man kann das Licht auch auf diese Weise abschwächen, daß man mittels eines Diaphragmas seine Ausstrahlungsfläche verändert. Am einfachsten bedient man sich zu diesem Zwecke einer Irisblende. Für die meisten Zwecke, wo es sich um keine große Genauigkeit handelt, genügt diese Methode der Veränderung der Lichtintensität. Wenn es sich aber um streng quantitative Messungen handelt, so muß man andere Methoden anwenden. Das Hauptaugenmerk muß darauf gelenkt werden, daß die Diaphragmaöffnungen sehr genaue meßbare Flächen besitzen. Diese Bedingung

¹⁾ Von der Firma *F. Köhler*, Leipzig, zu beziehen.

kann auf die Weise erreicht werden, daß man Messing oder Aluminiumröhren, die innen geschwärzt sind, und auf deren Deckel runde Öffnungen verschiedener Größe vorhanden sind, deren Flächen genau bestimmt werden müssen, verwendet. Je nach dem Bedarf kann ein Röhrenkomplex (s. Fig. 1143) benutzt werden oder nur ein Rohr, das man mit einem drehbaren Kreis, in dem Diaphragmen verschiedener Größen sich befinden, bedeckt, wie es in der Fig. 1144 abgebildet ist.

Die Intensitäten des auf den unteren Boden des Rohres fallenden Lichtes verhalten sich wie die Lochflächen der Diaphragmen oder, was dasselbe ist, wie die Quadrate der Rädien oder Durch-

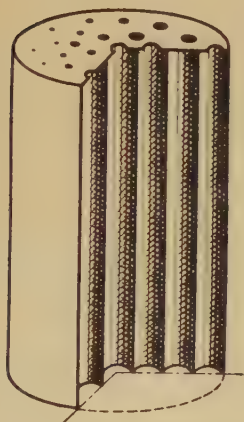


Fig. 1143. Röhrenphotometer.

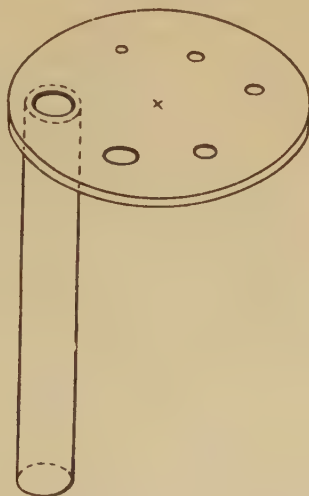


Fig. 1144. Röhrenphotometer.

messer dieser Löcher. Einfachheitshalber nimmt man das Loch mit dem kleinsten Durchmesser, das meistens 1 mm beträgt, als Vergleichseinheit. Dann wird das Verhältnis R dieser Intensität zu denen der anderen Löcher gleich

$$R = \frac{r^2}{r_0^2},$$

wo r_0 der Radius des kleinsten Loches und r der anderen bedeutet. Dieses einfache Verhältnis ist nur für die Fälle gültig, wenn r klein im Verhältnis zu der Entfernung der Lochplatte l von der Bodenfläche ist. Im widrigen Falle muß ein Korrektionskoeffizient k eingeführt werden, und die obige Gleichung erhält dann die Form:

$$R = k \frac{r^2}{r_0^2}.$$

Nach *Hnatek*¹⁾ ist dieser Koeffizient gleich

$$k = \frac{1 + \left(\frac{r_0}{l}\right)^2}{1 + \left(\frac{r}{l}\right)^2},$$

und dementsprechend erhält die obige Formel folgende allgemeine Gestalt, die für allerlei Kombinationen von l und r gültig ist, nämlich:

$$R = \frac{r^2}{r_0^2} \frac{1 + \left(\frac{r_0}{l}\right)^2}{1 + \left(\frac{r}{l}\right)^2}.$$

Bei vielen Untersuchungen muß noch darauf geachtet werden, daß das auffallende Licht streng parallel fällt, was sich mit den künstlichen Lichtquellen sehr schwer erreichen läßt. *Eberhard*²⁾ gibt eine Versuchsanordnung an, die bis zu einem gewissen Grade diesem Übel entgegenkommt.

Das Sonnenlicht ist zwar parallel, aber nicht konstant und kommt deshalb bei streng quantitativen Messungen nicht in Frage.

Es ist anzunehmen, daß diese Methode der Röhrenphotometer bei biologischen und lichttherapeutischen Forschungen sich als sehr zweckmäßig erweist. So z. B. die Dosierung bei Erythem-bildung ließe sich dadurch leicht und präzise gestalten.

Das erste Röhrenphotometer hat *Taylor*³⁾ (1869) konstruiert.

e) Rotierender Sektor.

Die Lichtabschwächung wird öfters auch durch die Anwendung des rotierenden Sektors erzielt. Am einfachsten ist es, einen Sektor so herzustellen, daß man zwei Aluminiumscheiben, die kreuzwärtig ausgeschnitten sind, an ein Ventilatormotor befestigt, wie es in der Fig. 1145 abgebildet ist. Die beiden Sektorscheiben sind gegeneinander verstellbar und man kann auf den beliebigen Winkel einstellen und so nach Wunsch das Licht abschwächen. Je kleiner die Winkel sind, desto grauer erscheint das durchgehende Licht.

¹⁾ A. Hnatek: Zeitschr. f. Phys. **39**. 928 (1926).

²⁾ G. Eberhard: Publ. Astroph. Obs. Potsdam. **26**. 27 (1926).

³⁾ Taylor: Phot. News. **1869**.

Für die optischen Untersuchungen ist das eine sehr gute und empfehlenswerte Methode. Nur muß dafür gesorgt werden, daß die Zahl der Umdrehungen nicht unter 50 pro Sekunde beträgt.

Die abgeschwächte Lichtintensität ist dann:

$$J_{\varphi} = J \frac{\varphi}{360},$$

wo J die einfallende Intensität, J_{φ} die abgeschwächte Intensität, φ den gesamten offenen Winkel der beiden Sektoren bedeutet.

Für photochemische, lichtbiologische und lichttherapeutische Untersuchungen ist es nicht ratsam, diese Methode anzuwenden

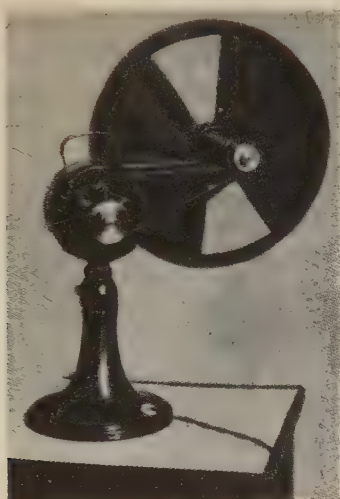


Fig. 1145. Rotierender Sektor.

aus folgenden Gründen: Diese Prozesse sind meistens sehr komplizierter Natur und auch von Dunkelprozessen aller Art begleitet¹⁾. Deshalb resultiert folgendes: Im Moment der Belichtung gehen alle Prozesse, wie die Licht- so auch die Dunkelprozesse, vor sich; im Moment der Abblendung nur die Dunkelprozesse. Aus diesem Grunde wird die Anwendung des Lichtsummengesetzes $JT = \text{konst.}$, wo J die einwirkende Lichtintensität und T die Belichtungszeit bedeuten, hier unmöglich gemacht und muß zu falschen Resultaten führen, weil dabei die in den Abblendungsintervallen verlaufenden und undefinierbaren Dunkelprozesse nicht berücksichtigt werden können.

¹⁾ J. Plotnikow: Photochemie für Mediziner. Leipzig 1928, G. Thieme.

III. TEIL.

Lichtabsorptions- und Lichtenergiemessungen.

1. Einleitung.

Nimmt man ein kleines Handspektroskop, das mit einer Wellenlängenskala versehen ist (s. Fig. 1146), und schaut hinein, so bekommt man, falls man vor ihm irgendeine farbige Lösung aufstellt, kein volles Spektrum, sondern manche von seinen Farben werden ausgelöscht. Das bedeutet, daß die ausgelöschten Farben vom Körper absorbiert, d. h. nicht durchgelassen, werden. Notiert man sich die Wellenlängen, so bekommt man die Wellengebiete, die absorbiert und die durchgelassen werden. Je konzentrierter die Lösungen und je größer die Schichtdicken sind, desto schärfer treten die Absorptionsstreifen hervor und desto weniger Licht wird durchgelassen. Nimmt man ein Spektroskop, das ein Quarzprisma

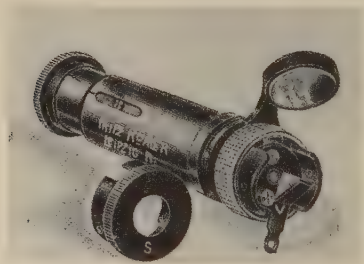


Fig. 1146. Handspektroskop.

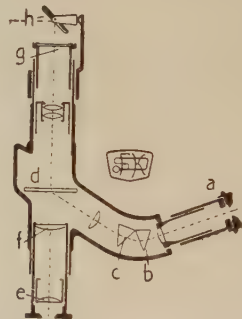


Fig. 1147. Ultravioletspektroskop.

und vor dem Okular eine fluoreszierende Uranglasplatte besitzt, so wird man die Absorption auch im ultravioletten Teile bestimmen können (s. Fig. 1147). Das Licht tritt durch den regulierbaren Spalt *a* ein und trifft auf die Uranglasplatte *d*. Durch die Okularlinsen *e* und *f* sieht man vergrößert das Ultraviolettpektrum, das durch die Fluoreszenz der Platte wiedergegeben wird. Durch den Spiegel *h* wird die Wellenlängenskala *g* beleuchtet und mittels eines kleinen Linsensystems auch auf der Uranplatte projiziert. Auf diese Weise kann man auch im äußersten Ultraviolett die Linien sehen und ihre Wellenlängen bestimmen. Da die Uranplatte nicht gleichmäßig stark im ganzen Ultraviolettpektrum zur Fluoreszenz angeregt wird, so ist auch die Genauigkeit der Feststellung der Absorptionsgrenzen keine gleiche.

Diese spektroskopische Methode dient nur zur ersten Orientierung. Die präzisere Charakteristik der Absorption kann man nur mit Hilfe der Spektrographen erzielen. Unter Spektrographen versteht man Spektroskope größerer Dimensionen, bei denen

statt des Okulars eine Kassette mit photographischer Platte angebracht ist. Es hat wenig Sinn, zahlreiche Apparate im Laboratorium zu besitzen, sondern es ist viel zweckmäßiger, wenige, aber von universellerem Charakter zu haben. Deshalb genügt z. B. ein kleines Handspektroskop mit der Wellenlängenskala und dann ein großer Quarzspektrograph, mit dem man spektrale Aufnahmen vom Ultrarot bis zu dem äußersten Ultraviolett machen kann. Man kann diesen Apparat auch für subjektive orientierende Beobachtung verwenden, falls man statt der photographischen Platte eine fluoreszierende Platte einstellt, über deren Herstellung weiter unten die Rede sein wird. Zuerst aber wollen wir zur detaillierten Beschreibung irgendeines Spektrographentypus und der spektrophographischen Meßmethodik übergehen. Am geeignetsten für derartige Messungen ist der große Quarzspektrograph von *Adam Hilger* in London. Ihm sehr ähnlich ist auch der große Quarzspektrograph von *Schmidt & Haensch* in Berlin.

2. Der Quarzspektrograph von Hilger und seine Handhabung.

Die Versuchsanordnung.

In der Fig. 1148 ist in schematischer Schnittzeichnung, von oben gesehen, der große Quarzspektrograph von *Hilger* abgebildet.

Daraus ist zu ersehen wie das Licht eines Metallbogens *M* mittels eines Quarzkondensors *K* auf den Spalt *S* des Spektrographen konzentriert wird; vorher passiert aber der Lichtstrahl das sogenannte Balyrohr *B* (dessen Beschreibung weiter unten folgt), in dem sich die zu untersuchende Lösung befindet. Nachdem passiert der Lichtstrahl eine Reihe von Quarzlinsen *K*₂ und tritt in das *Cornusche* Quarzprisma *P* ein. Das letztere besteht aus zwei gleichen Quarzprismen, die aus einem links- und einem rechtsdrehenden Quarzstück ausgeschnitten sind. Aus dem Prisma tritt der Strahl schon spektral zerlegt heraus und fällt auf die photographische Platte *Pl* auf. Die Platte wird aus elastischem dünnen Glas gemacht und die Kassette ist so eingerichtet, daß die Platte eine geringe Biegung erfährt und eine Bogenfläche darstellt, so daß die Entfernung, die die Strahlen von der Austrittsstelle des Prismas bis zu der Platte zu durchlaufen haben, in ihrem ganzen Streugebiet von Ultrarot bis zu dem Ende von Ultraviolett dieselbe ist, was eine gleiche Linienschärfe in dem ganzen Spektralgebiet ergibt. Die Länge des Spektrums von 800 bis 200 *mμ* beträgt etwa 20 *cm*. Gegenüber der Platte befindet sich ein kleines Lämpchen *L*, das mit einem Akkumulator gespeist wird und eine durchsichtige Wellenlängenskala *W*. Dieselbe ist so befestigt, daß sie von außen mittels eines Handgriffes an die Platte angeedrückt werden kann. Der übrige Teil der Platte bleibt dabei abgeblendet.

Man schaltet das Lämpchen ein, belichtet kurz und bekommt so auf der Platte die Wellenlängenskala abgebildet, die man meistens am Anfang und Ende (d. h. oben und unten) der Platte photographiert. Nachdem wird die Skala wieder durch eine kurze Bewegung heruntergebracht und man beginnt mit den Aufnahmen der Spektren. Die Expositionszeit wird entweder mit dem Metronom oder mit der Stoppuhr gemessen. Die Expositionszeit selbst wird entweder mittels einer Wipplende oder eines photo-

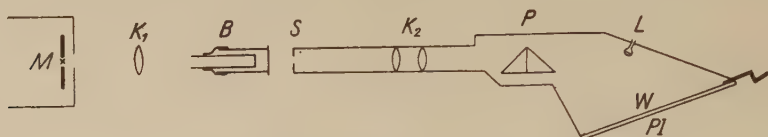


Fig. 1148. Quarzspektrograph von Hilger.
Schnittzeichnung von oben gesehen.

graphischen Verschlusses, der sich dicht vor dem Spalt *S* befindet, reguliert. Die äußere Ansicht des Apparates und der Versuchsanordnung ist aus der Fig. 1149 ersichtlich. Nach dem Metallbogenlichtstativ *a* folgt der Quarzkondensor *b*, Wipplendestativ *c d* mit dem Balyrohr und dem Quarzspektrograph selbst auf solider Gußeisenunterlage montiert.

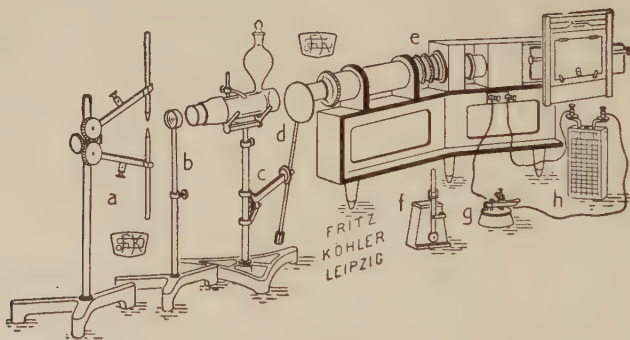


Fig. 1149. Großer Quarzspektrograph von Hilger.

Als Elektroden dienen Metallkombinationen: Eisen-Eisen, Kupfer-Kupfer, Eisen-Kupfer, Wolfram, Silber-Silber, Silberlegierung (Silber + Cadmium), Eisenrohr, das mit Eisenoxyd gefüllt ist und endlich die Goerz-Beck-Kohlen. Bei den Metallen muß unbedingt Gleichstrom verwendet werden, weil beim Wechselstrom der Bogen mit Metallelektroden nicht brennen kann. Es wird gewöhnlich mit 3 bis 6 Amp. starkem Strom gearbeitet. Man reguliert den Strom so ein, daß der Bogen bei gegebener Elektrodendicke ruhig brennt. Das Zünden wird durch Vorüber-

ziehen einer dreikantigen Feile erwirkt. Die Elektrodendicke schwankt etwa zwischen 5 bis 10 mm. Beim Eisenrohr, das mit Eisenoxyd gefüllt ist, müssen stärkere Ströme, etwa bis 15 Amp., verwendet werden. Nimmt man Goerz-Beck-Kohlen, so kann man einen Strom bis 200 Amp. benutzen. Dazu verwendet man die UVR.-Großmodellampe. Man bekommt dann ein sehr lichtstarkes und linienreiches Spektrum, besonders im Ultraviolett. Für viele photochemische und lichtbiologische Untersuchungen ist ein so starkes Licht notwendig, um den gewünschten Effekt hervorrufen zu können. Ihren Linienreichtum verdanken die Goerz-Beck-Kohlen den Oxyden von Lanthan und Cer, die sich im Dochte der Kohlen befinden. Hauptsächlich liefert Lanthan im Ultraviolett viel Linien. Außerdem gibt auch die obere Kupferhülle Kupferlinien. Dieser Bogen enthält außerdem auch noch ein kontinuierliches Spektrum, das aber viel lichtschwächer ist. Will man dagegen mit einem sehr konstant brennenden Licht arbeiten, was für manche quantitative Untersuchung von Notwendigkeit ist, so muß man eine Quarzlampe verwenden. Bei der Benutzung des Goerz-Beck-Kohlenbogens muß man selbstverständlich auch eine entsprechend gebaute Kohlenbogenlampe und Schutzgehäuse (UVR.-Großmodell) verwenden. Damit man diesen Apparat auch für subjektive Untersuchungen verwenden kann, stellt man in die Kassette eine fluoreszierende Platte ein. Diese präpariert man sich selber nach der Methode von *Steubing*. Zu diesem Zwecke fixiert man eine photographische Platte aus, die zum Photographieren in dem Spektrograph benutzt wird, und in noch nicht trockenem Zustande reibt man vorsichtig und gleichmäßig mit dem Finger feines (vorher gut durchgeseihtes) Pulver von dem Doppelsalz Uranylfluoridammoniumfluorid ein. Dann läßt man die Platte eintrocknen und man erhält einen Schirm, der sehr hell bis in das äußerste Ultraviolett fluoresciert und feine scharfe Linien, viel besser als die Uranglasplatte, ergibt.

In der Fig. 1150 ist eine Aufnahme des Goerz-Beck-Kohlenbogenlichtes wiedergegeben. Dasselbst ist auch die Wellenlängenskala abgebildet. Da diese Aufnahme von einer Kopie gemacht worden ist,



Fig. 1150. Ein Spektrum, aufgenommen mit dem großen Quarzspektrographen von Hülger.

so sind die Linien nicht so scharf wie bei dem Originalnegativ. Im Ultraviolett reicht das Spektrum nur bis etwa $220\text{ m}\mu$, aber nicht darum, weil das Bogenlicht dieselben nicht enthält, sondern weil die Platten in diesem Gebiete schon viel weniger empfindlich sind. Soll man auch diesen Teil des Spektrums aufnehmen, so sensibilisiert man die Platte dafür mit Vaseline. Das geschieht auf

Pb. 560.8.

Cd. 480.0.

Pb. 438.7.

424.5.

Pb. 405.8.

Cd. 361.1.

Zn. 330.3.

Cd. 298.0.

Pb. 280.2.

Cd. 274.9.

Pb. 261.4.

Zn. 250.2.

Pb. 239.4.

Cd. 231.3.

Pb. 220.4.

Cd. 214.5.

die Weise, daß man eine schwach konzentrierte Lösung von gewöhnlicher Vaseline in reinem Aceton präpariert, in diese die Platte taucht, die Flüssigkeit abfließen läßt und trocknet. Sie bedeckt sich dadurch mit einer dünnen Lamelle von Vaseline, das im Ultraviolett sehr stark fluoresciert und die Platte durch das Fluorescenzlicht geschwärzt wird. Nach der Aufnahme muß die Platte in reinem Aceton sehr sorgfältig ausgewaschen werden, damit keine Spuren von Vaseline nachbleiben, sonst bekommt man ein fleckiges Negativ und entwickelt auf gewöhnliche Weise. Die Exposition dauert viel länger und man muß mit starkem Bogenlicht arbeiten. Dabei treten aber unliebsame Erscheinungen auf, nämlich das Spektrumlicht wird teilweise von der Platte zurückgeworfen, dann weiter von der gegenüberliegenden Wand, wo sich das Lämpchen befindet, wieder diffus auf die Platte zurückreflektiert, was Schleier verursacht. Um dies zu verhüten, kann man diese Wand mit einem mattschwarzen Samt bedecken, um die Reflexion stark abzuschwächen oder vor dem Spalt ein Ultraviolettfilter zu stellen, der nur das hier in Frage kommende äußerste Ultraviolett durchläßt.

Das äußerste Ultraviolett kann auch dadurch verstärkt werden, daß man starkes Funkenlicht (von starkem Induktorium oder Influenzmaschine) nimmt. Als Elektroden werden folgende Metalle verwendet: Al, Mg, Zn, Cd. Näheres darüber siehe „Photochemische Versuchstechnik.“

Fig. 1151.
Funkenspektrum
von Elektroden
aus einer Legierung
Cd + Zn + Pb.

In der Fig. 1151 ist zur Illustration ein Funkenspektrum von einer Metallkombination: Cadmium + Zink + Blei, das mit einem kleineren Spectrograph aufgenommen ist, wiedergegeben. Das Spektrum reicht bis $214\text{ m}\mu$ und die Linien auch im äußersten Ultraviolett sind genügend stark.

Da die Messungen der Lichtabsorption der Flüssigkeiten bei verschiedenen Schichtdicken vorgenommen werden müssen, so wird ein spezielles Gefäß, das sogenannte Balyrohr, dazu benutzt.

Dasselbe besteht (s. Fig. 1152) aus zwei Glasröhren, die ineinander verschiebbar sind. Das eine Ende bei den beiden Röhren ist mit planparallelen Quarzplatten verschlossen und das andere Ende ist mittels eines breiten Gummiringes abgedichtet, so daß man das innere Rohr leicht verschieben kann, ohne daß die Flüssigkeit ausfließt. An dem äußeren Rohre ist ein Reservoir angeschmolzen,

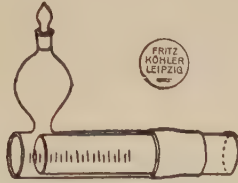


Fig. 1152. Das Absorptionsrohr von Baly.

wo sich beim Zusammendrücken der beiden Röhren die Flüssigkeiten ansammeln. Das äußere Rohr ist in Millimeter graduirt, so daß man die Schichtdicke leicht von der Seite aus ablesen kann. Sind wässrige Lösungen zu untersuchen, so verkittet man die

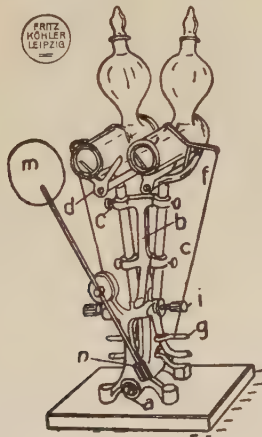


Fig. 1153. Kippstativ für Balyröhren nach Plotnikow.

Quarzplatten mittels Picein. Auch für alkoholische Lösungen ist dieser Kitt gut, da er sich darin nicht auflöst. Hat man wiederum organische Lösungsmittel, so verkittet man mit gutem Fischleim. Zwei solche Balyrohre befinden sich auf einem Plotnikowschen Kippstativ (s. Fig. 1153), das uns gestattet, entweder die Röhre mit dem reinen Lösungsmittel oder mit der Lösung selbst schnell in den Strahlengang einzustellen und mit der Wippblende abzublenden oder zu öffnen. Das zweite Rohr mit dem reinen Lösungsmittel

ist deshalb notwendig, um das reine Vergleichsspektrum unter denselben Versuchsbedingungen, besonders betreffs der Reflexion, von der Quarz- und Flüssigkeitsoberfläche zu erhalten.

Falls als Lösungsmittel nicht Wasser, sondern irgendeine andere Flüssigkeit genommen wird, die in Ultraviolett eine starke Absorption besitzt, so wird auf die Weise verfahren, daß in dem zweiten Balyrohr die Schichtdicke sehr gering genommen wird. Damit erreicht man zweierlei: erstens, daß die Absorption so gering sein wird, daß sie praktisch nicht in Frage kommt und zweitens, daß die Reflexion dieselbe bleibt und keine Verzerrung des Bildes eintritt.

Für kleine Schichtdicken von 0 bis 20 mm und für geringe Änderungen der Schichtdicken (0.05 mm) hat *C. Leiss* (Berlin-Steglitz) in der letzten Zeit ein entsprechend konstruiertes Balyrohr in den Handel gebracht. Die einzelnen Bestandteile lassen sich leicht zwecks Reinigung auseinandernehmen und die Flüssigkeit kommt mit Metallteilen nicht in Berührung. Eine präzise Mikrometerschraube gestattet uns eine Schichtdickenänderung, wie gesagt von 0.05 mm, leicht vorzunehmen. Die detaillierte Beschreibung des Apparates befindet sich in Zeitschr. f. Phys., Bd. 52, S. 748 (1929).

Als Plattenmaterial benutzt man die *Ilford*schen Platten: Special Rapid, Panchromatic, empfindlich von 720 m μ bis zum äußersten Ultraviolett; Wellington Panchromatic, empfindlich bis 800 m μ und viele andere Sorten. Sie haben eine genügende Elastizität und schmiegen sich gut an die Kassettenbiegung ohne zu springen an. Die Platten sind von *A. Hilger* (London NW 1, 24 Rochester Place, Camden Road) direkt zu beziehen.

2. Versuchsmethodik.

Zuerst stellt man den Spalt ein. Er muß eine haarfeine Breite und etwa 1 bis 2 mm Höhe betragen. Auf diesen Spalt wird mittels des Quarzkondensors *K* das Licht des Bogens konzentriert. Dann muß man sich vergewissern, ob die Wellenlängenskala richtig eingestellt ist. Dazu benutzt man das Licht der Quarzlampe, deren Linien uns wohlbekannt sind. Die Bogen-, Funken-, Flammen- und Geißlerrohrspektren haben ein verschiedenes Aussehen. Diese Verschiedenheit betrifft nicht nur die Zahl der Linien, sondern auch die Intensität derselben. So ergeben z. B. die Funkenspektren meistens eine höhere Intensität im Ultraviolett. Diese Verschiedenheiten treten erstens infolge der Verschiedenheit des Anregungsmodus der Atome zum Leuchten und zweitens durch die Verschiedenheit der Temperatur. So ergeben die starken kondensierten

Funken die höchste Temperatur. Zur Illustration dieser Verhältnisse seien hier die drei Spektratypen des Quecksilbers angegeben.

Es sind dabei nur die stärkeren und mittelstarken Linien angeführt. Ihre Stärke wird durch den verschiedenen Fettdruck ungefähr charakterisiert.

Die Linien sind in Millimikrons angegeben.

TABELLE 59.
Quecksilberspektrum.

Bogenspektrum	Funkenspektrum	Geißlerrohr
Rotorange { 623·4 612·3 607·2	{ 636·3 615·2	{ 636·3 615·2
Gelb . . { 579·0 576·9 567·9	{ 588·9 587·2 579·0 576·9 567·9 559·6	{ 579·0 576·9
Grün . . { 546·1 536·5	{ 546·1 542·6 536·5	546·1
Blaugrün { 496·0 491·6	{ 520·7 513·2 496·0 491·6	{ 496·0 491·6
Blau . . { 435·9 434·8 434·4 433·1	{ 435·9 434·8 433·9	{ 435·9 433·9
Violett . { 410·9 407·8 404·7 398·4	{ 407·8 404·7 398·4	{ 407·8 404·7 398·4

Bogenspektrum	Funkenspektrum	Geißlerrohr	Bogenspektrum	Funkenspektrum	Geißlerrohr
390.6 390.0 386.0 382.1 379.0 377.0 375.2 370.3 366.3 365.5 365.0 359.3 356.1 354.4 354.4 339.0 334.2 313.1 312.5 302.7 302.5 302.3	{ 379.0 375.2 366.3 365.4 365.0 356.1 354.4 331.0 335.1 334.2 326.4 302.8 313.2 312.5 302.1 }	{ 366.3 365.5 365.0 334.2 313.2 313.1 312.5 302.7 302.3 302.1	II. Ultra- violet { 296.7 292.5 289.3 280.6 280.4 280.3 277.4 275.9 275.2 270.0 265.5 257.6 253.6 253.5 249.2 241.4 240.7 200.2 197.2 194.1 }	{ 296.7 294.7 289.3 284.8 282.0 280.0 277.4 275.2 270.2 257.6 253.6 253.5 249.2 241.4 240.7 226.4 226.2 226.0 225.3 222.5 215.0 }	{ 296.7 292.5 289.3 264.0 235.2 221.3 217.3 216.6 216.3 215.0 213.6 212.6 211.6 207.8 199.0 197.0 193.0 187.2 }

Die erste Einstellung kann mittels des oben beschriebenen fluorescierenden Schirmes von *Steubing* geschehen. Dazu wird vorher auf die Platte die Wellenlängenskala photographiert, dann wird die Platte ausfixiert und mit dem fluorescierenden Pulver eingerieben. Fallen die Quecksilberlinien nicht mit der Skala zusammen, so wird die Kassettenstellung solange verändert, bis die Linien zusammenfallen. Mittels der Quarzlinsen K_2 wird auch die Schärfe der Linien eingestellt. Diese subjektive Einstellung muß noch durch die photographische nachkontrolliert werden. Dazu legt man in voller Dunkelheit die Platte in die Kassette ein, macht sie im Apparate auf, drückt die Skala an und belichtet mit dem kleinen Lämpchen *L*. Nachdem verschiebt man die Kassette um etwa 1 bis 2 cm und macht eine photographische Aufnahme mit dem

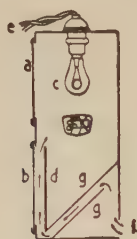


Fig. 1154.

Wrattensche Dunkelzimmerlampe.

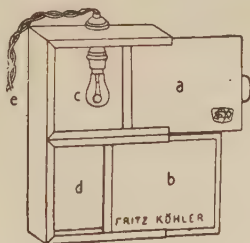


Fig. 1155.

Lichte der Quarzlampe. Die günstige Expositionszeit muß man durch Probeversuch feststellen. Nachdem entwickelt man einige Minuten bei voller Dunkelheit. Als Dunkelkammerlaterne benutzt man die *Wrattensche* Laterne. Ihre Konstruktion ist die folgende:

Das Licht einer elektrischen Lampe (s. Fig. 1154) wird von einer weißen Wand *g* reflektiert und geht durch den sogenannten grünen *Wrattenschen* Lichtfilter *b* durch. Dieser Lichtfilter läßt hauptsächlich Strahlen in dem Gebiete von 492 $m\mu$ durch. In diesem Gebiete ist das Auge am empfindlichsten, viel mehr empfindlich als die photographische Platte. Deshalb kann man die Intensität dieses Lichtes so schwach wählen, daß das Auge es noch wahrnehmen kann, dagegen es auf die photographische Platte praktisch schon unwirksam ist, d. h. nach einer sehr langen Zeit wird es schon wirken; die kurzen Momente aber, die man zum Betrachten des Entwicklungsganges braucht, sind ohne Belang. Dadurch, daß das Licht erst reflektiert wird und so schwach ist, übt es keine erwärmende Wirkung auf der Platte aus. Es muß auch dafür gesorgt werden, daß die Entwicklung immer bei derselben konstanten Temperatur vor sich geht. In der Fig. 1155 ist die Außenansicht dieser Lampe wiedergegeben.

Zeigt die Kontrolle irgendwelche Unstimmigkeiten, so unternimmt man entsprechende Verstellungen und photographiert von neuem, bis die Einstellung vollständig gelungen ist. Nachher beginnt man mit den Absorptionsaufnahmen. Zu diesem Zwecke füllt man ein Balyrohr mit der Lösung, das andere mit dem reinen Lösungsmittel. Zuerst wird die Wellenlängenskala am untersten oder obersten Ende aufgenommen. Dann beginnt die Spektrumaufnahme. Man stellt das Balyrohr entweder auf die größte oder auf die kleinste Schichtdicke ein. Stellt zuerst das reine Lösungsmittel in den Strahlengang ein, nimmt es auf, dann stellt man das andere Rohr ein, nimmt wieder auf; verstellt die Schichtdicke je nach Bedarf etwa um 1 oder 0.5 cm, nimmt wieder auf. Die Distanz zwischen zwei Spektren braucht nicht mehr als 0.5 mm zu betragen. Ist die ganze Schichtdicke durchlaufen, so macht man wieder eine Aufnahme mit reinem Lösungsmittel, eventuell auch

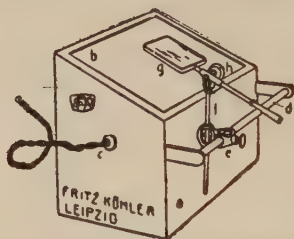


Fig. 1156. Beleuchtungskasten nach Plotnikow zur Ausmessung der Absorptionsspektren.

noch eine Skalaufnahme. Falls noch Platz auf der Platte geblieben ist, so kann die Aufnahme noch bei anderer Konzentration wiederholt werden. Nachdem die Platte entwickelt, fixiert und getrocknet ist, legt man sie auf einen Beleuchtungskasten (s. Fig. 1156). Derselbe besteht aus einer matten Glasscheibe, die von unten elektrisch beleuchtet wird. Auf sie legt man die Platte und bedeckt sie mit einer Spiegelglasplatte, die quer mit einem Strich versehen ist. Den Strich verschiebt man so, daß er auf die letzte Linie, die noch durch die Lupe sichtbar ist, fällt, und liest die entsprechende Wellenlänge ab, die man sich notiert, ebenso auch die Schichtdicke, der sie gehört. Auf der Seite 1703, Teil I, war ein Photograph von KMnO_4 -Lösung wiedergegeben, das zur Illustration von eben Gesagtem dienen kann.

Die Resultate trägt man auf ein Diagramm auf und so bekommt man die Lichtabsorptionskurve (Schattengrenzkurve) des untersuchten Stoffes. In der Fig. 1157 ist ein Lichtabsorptionsdiagramm vom Kaliumchromat abgebildet. Die Kurven 1 bis 5 sind Schattengrenzkurven für verschiedene Konzentrationen bei variablen Schichtdicken. Bei 1 war K_2CrO_4 8-normal, bei 2

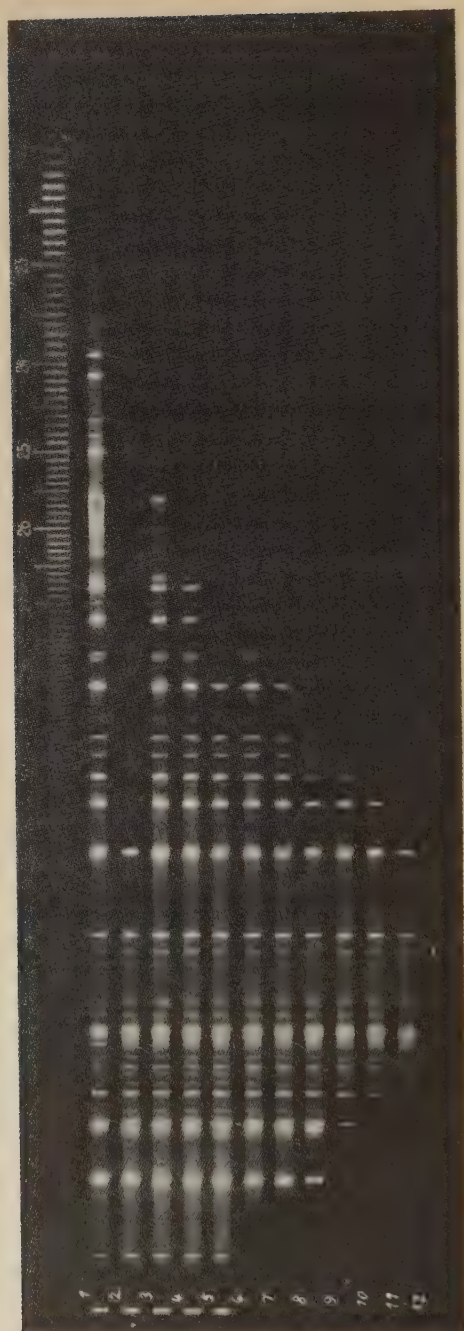


Fig. 1158.

Durchlässigkeit verschiedener Gläser mit Quarzlampe als Lichtquelle gemessen.

- 1 = Skala;
- 2 = Quecksilberspektrum;
- 3 = Brillenglas;
- 4 = UV-Kronglas, 1 mm dick;
- 5 = UV-Kronglas, 2 mm dick;
- 6 = UV-Kronglas, 5 mm dick;

- 7 = blaues Uviolglas, 1 mm dick;
- 8 = blaues Uviolglas, 2 mm dick;
- 9 = blaues Uviolglas, 4 mm dick;
- 10 = schwarzes UV.-Glas, 1 mm dick;
- 11 = schwarzes UV.-Glas, 2 mm dick;
- 12 = schwarzes UV.-Glas, 4 mm dick.

3. Bestimmung der photochemischen Absorption auf spektrophotographischem Wege.

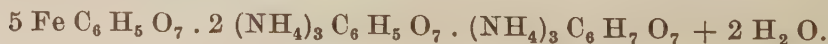
Mit Hilfe dieses großen Quarzspektrographen kann man nicht nur die gesamte Lichtabsorption, sondern in manchen Fällen auch die „photochemische Absorption“ bestimmen. Was versteht man unter photochemischer Absorption? Es ist bekannt, daß chemisch nur die Strahlen wirken können, die absorbiert werden und daß diese chemische Wirkung, d. h. die pro Zeiteinheit umgesetzte Stoffmenge der absorbierten Lichtenergie proportional (d. h. im allgemeinen nicht gleich) ist. Das ist das sogenannte „photochemische Absorptionsgesetz von *Grothius van 't Hoff*“, das eigentlich eine notwendige Folgerung des allgemeinen Gesetzes der Erhaltung der Energie, angewandt für den Fall der Wechselwirkung zwischen chemischer und Strahlungsenergieform, ist.

Aber dieses Gesetz behauptet nicht, daß jede absorbierte Strahlung chemisch „wirken muß“ und das ist auch nicht der Fall. Ein Körper kann ein breites Absorptionsspektrum haben und dabei chemisch ganz inaktiv sein und umgekehrt. Als Beispiel können die lichtechten und lichtunechten Farbstoffe genommen werden. Bei den ersten verwandelt sich die ganze absorbierte Energie in Wärme, bei den anderen wiederum größtenteils in chemische Arbeit. Aber auch bei den photoaktiven Substanzen braucht wiederum nicht das ganze absorbierte Licht chemisch zu wirken, sondern nur ein Teil davon, was meistens auch der Fall ist. Fälle, wo der ganze Absorptionsstreifen chemisch wirkt, sind sehr selten und repräsentieren Ausnahmefälle, die besonders zu beachten sind. Diesen Teil, der von dem gesamtabsorbierten Lichte photochemisch ausgenutzt wird, bezeichnet man als den „Streifen der photochemischen Absorption“ zum Unterschiede des anderen der rein „thermischen Absorption“. Es ist klar, daß hier verschiedenartigste komplizierte Fälle möglich sind, wie z. B., daß die beiden Streifenarten weit voneinander entfernt sind, daß sie nebeneinanderliegen, daß sie sich übereinanderlagern. Der erste ist für die Untersuchung der einfachste Fall und der letzte der komplizierteste und auch der häufigste. Jetzt handelt es sich darum, wie man diesen Streifen der photochemischen Absorption qualitativ und quantitativ fassen könnte.

Die quantitative Methode ist bisher noch nicht genügend ausgearbeitet worden (siehe darüber Kapitel VI, Teil I), dagegen kann man mittels des Quarzspektrographen den Streifen der photochemischen Absorption qualitativ feststellen und seine Eigenschaften studieren. Die Versuchsmethode ist sehr einfach. Erläutern wir das näher. Will man bei einer Substanz, die photo-

chemisch sichtbar verändert wird oder bei der diese Veränderung durch einen Kunstgriff oder chemische Beeinflussung sichtbar gemacht werden kann, die beiden Absorptionen bestimmen, so verfährt man folgenderweise. Zuerst bestimmt man auf die oben beschriebene Weise das Spektrophotogramm der gesamten Lichtabsorption. Nachher trägt man diese Substanz auf die Platte in dünner Schicht auf und stellt diese in die Kassette ein und läßt das spektralzerlegte Licht verschiedene Zeiten einwirken, d. h. zuerst nimmt man die kürzeste Zeit, dann verstellt man die Platte, macht eine längere Belichtung, dann verstellt man wieder, macht noch eine längere Belichtung und so verfährt man von einigen Minuten Exposition angefangen bis zu einer oder mehreren Stunden Belichtungsdauer. Bei diesen Versuchen muß ein sehr starkes Licht genommen werden und dazu benutzt man die Goerz-Beck-Kohlen und einen Strom von etwa 100 bis 200 Amp. (UVR.-Großmodelllampe), und den Spalt nimmt man auch breiter als gewöhnlich. Bei dieser Versuchsanordnung bekommt man eine Veränderung der Substanz nur an den Stellen, wo das Licht „chemisch“ wirkt. Bei kürzeren Expositionszeiten bekommt man die Wirkung nur an den Stellen, wo die Substanz am empfindlichsten ist und bei sehr langen Expositionen bekommt man Veränderungen auch bei den Wellenlängen, wo sie auch am wenigsten empfindlich ist. Auf diese Weise bekommt man eine Kurve der photochemischen Absorption, d. h. eine Verteilung der Lichtempfindlichkeit nach den Wellenlängen, falls wir die Resultate auf ein Diagramm übertragen. Es muß natürlich noch ein Umstand in Betracht gezogen werden, nämlich die Lichtintensitätsverteilung in dem Spektrum selbst. Ein richtiges Bild hätten wir nur dann bekommen, wenn die Intensitäten aller Wellenlängen des Spektrums gleich stark wären. Dann hätte unsere Kurve das richtige Bild der Veränderung der Lichtempfindlichkeit der Substanz mit der Wellenlänge ergeben. Da aber das nicht der Fall ist, so muß eine Korrektur eingeführt werden, die aber erst bei quantitativen Messungen eingeführt werden kann; bei dieser qualitativen Methode muß sie nur berücksichtigt werden, damit man beim Vergleich der Resultate, die mit verschiedenen Lichtquellen mit anderen Lichtintensitätsverteilungen ausgeführt werden, keine falsche Schlußfolgerung, z. B. betreffs der Lage des Maximums der Empfindlichkeit, macht.

Alle diese Verhältnisse können wir an folgendem schönen Beispiele illustrieren. Als photoaktive Substanz nehmen wir das grüne Ferriammoniumcitrat, dessen Zusammensetzung die folgende ist:



Dieses Salz ist wie jedes dreiwertige Eisensalz Fe^{+++} photoaktiv und geht im Lichte in das zweiwertige Fe^{++} nach dem Schema $\text{Fe}^{+++} + \text{Licht} = \text{Fe}^{++}$ über. Die Lichtempfindlichkeit dieses Salzes ist aber viel größer als bei den meisten anderen Eisensalzen; deshalb ist es für derartige Untersuchungen sehr geeignet. Führen wir nach dem oben angegebenen Schema die Versuche durch, so erhalten wir ein Photodiagramm, das in der Fig. 1159 abgebildet ist. Die Kurven 1, 2, 3 bedeuten die gesamte Lichtabsorption bei Konzentrationen:

Kurve 1 0.08mol
 Kurve 2 0.04mol
 Kurve 3 0.004mol

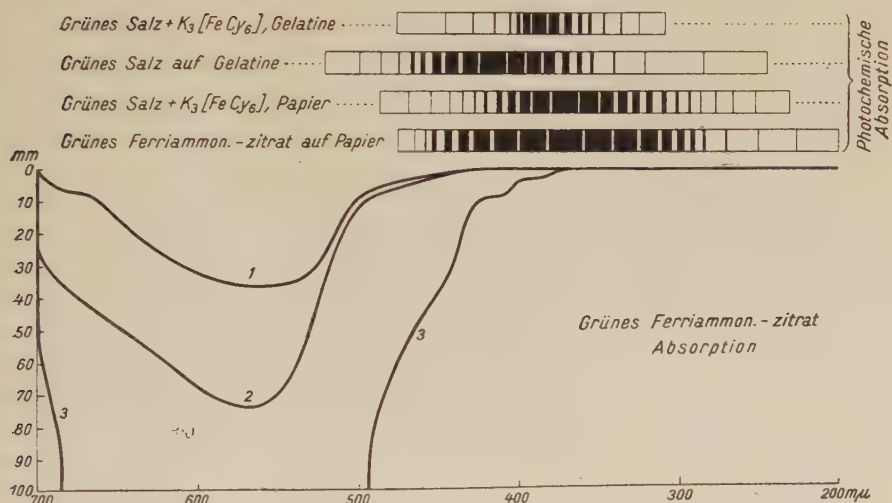


Fig. 1159. Ein Photogramm für thermische und photochemische Absorption.

Wie zu ersehen, erstreckt sich die Absorption vom Ultrarot bis in das äußerste Ultraviolett, wobei im rotorangen Gebiete ein Minimum der Absorption vorliegt. Es erweckt den Eindruck, daß bei diesem Minimum sich zwei Streifen der Absorption tangieren, ein rein thermischer, der im Ultrarot liegt, und ein anderer gemischter, der von Orang beginnt, sich in das Ultraviolett erstreckt und aus zwei übereinanderlagernden Streifen, der „photochemischen“ und „thermischen“ Absorption, besteht. Deshalb beginnt auch die Lichtempfindlichkeit an dieser Stelle der Tangierung dieser zwei großen Absorptionsstreifen. Wenn wir jetzt eine ausfixierte Platte, auf der wir vorher die Wellenlängenskala aufnehmen, in die Lösung von diesem grünen Eisensalz eintauchen, trocknen und dann in die Kassette einlegen und zwei Stunden lang exponieren, so erhalten

wir eine Veränderung des Salzes, die wir aber mit dem Auge schwer fassen können. Wir können aber diese Veränderung auf diese Weise leicht sichtbar machen, sozusagen entwickeln, indem wir die Platte in Ferricyankaliumlösung eintauchen. Bekanntlich bilden die Ferrosalze mit Ferricyankalium das unlösliche Turnbullerblau und wir erhalten einen blauen Streifen der photochemischen Absorption. Auf diesem Prinzip ist bekanntlich das Lichtpausverfahren, „Zyanotypie“, gegründet. Wir können das Ferricyankaliumsalz schon vorher zugeben, wir können diese Versuche auch auf Papier wiederholen und bekommen dann verschieden lange und starke Streifen der photochemischen Absorption, die alle auf dem Diagramm oben angegeben sind. Das Charakteristische ist das, daß auf dem Papier die Lichtempfindlichkeit bis über 200 $m\mu$ in das äußerste Ultraviolett hinausragt.

Hier haben wir es mit einem Beispiel zu tun, wo aus einem sehr großen Streifen der thermischen Absorption nur ein geringer Teil für die chemische Arbeit verwendet wird. Die thermische Absorption verdeckt hier sozusagen alles. Charakteristisch ist auch, daß die photochemische Absorption gerade an der Stelle des Minimums der thermischen Absorption beginnt, wo eigentlich ein Übergreifen zweier Streifen der thermischen Absorption ineinander bei sehr starken Konzentrationen stattfindet. Aus diesem allgemeinen Fall kann man sich leicht die spezielleren Fälle vorstellen:

1. Wo wir nur einen Streifen der thermischen und photochemischen Absorption besitzen. In diesem Falle fällt der Beginn der beiden Streifen am langwelligen Ende des Spektrums zusammen. Das ist der häufigste Fall.

2. Wo die Streifen weit voneinander entfernt sind. Ein sehr seltener Fall.

3. Wo keine thermische Absorption vorhanden ist. Auch ein seltener Fall, wie z. B. bei manchen Farbstoffen, wie Cyanin, Pinaverdol usw. (s. Seite 1728, Fig. 1075).

In diesem Falle sind die Verhältnisse am einfachsten und das *Grothius van 't Hoff'sche* Gesetz tritt am deutlichsten hervor.

Wir können unsere Substanz auch mit Erfolg zu einem schönen Demonstrationsversuch verwenden. Wir können nämlich zuerst auf der Platte eine volle Aufnahme der allgemeinen Lichtabsorption ausführen, dieselbe entwickeln und fixieren und nachher mit dem Pinsel oben oder unten einen dünnen Streifen längs der Platte mit der grünen Eisensalzlösung auftragen, in die Kassette einstellen und eine etwa zweistündige Exposition durchführen und dann mit einer Lösung von Ferricyankalium das Bild der photochemischen Absorption sichtbar machen. Eine so präparierte Platte kann man schön in großem Auditorium an die Wand projizieren; man hat dann auf einem Bilde das ganze Verhältnis und

den Unterschied zwischen der thermischen und photochemischen Absorption klar und anschaulich vor sich (s. Fig. 1160). Es ist einleuchtend, daß diese Methode auch bei den biologischen Untersuchungen angewendet werden kann. Man kann auf diese Weise auch die Erythemkurve leicht bestimmen. Nur, wie gesagt, muß man immer im Auge behalten, daß die Kurve der photochemischen Absorption, infolge der eigenen Lichtintensitätsverteilung bei dem Spektrum der Lichtquelle immer etwas verzerrt aussehen muß.

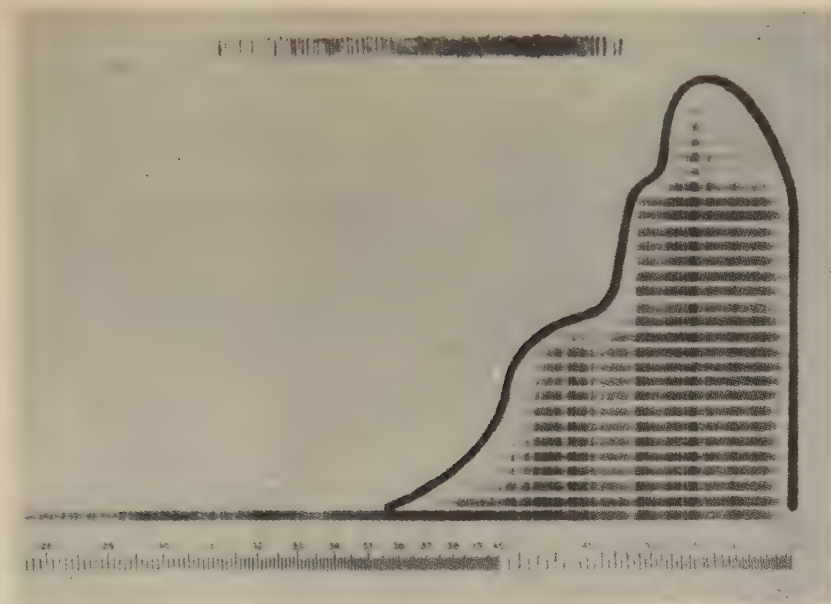


Fig. 1160. Demonstrationsversuch der „photochemischen Absorption“ am grünen Ferriammoniumcitrat. Oben befindet sich der Streifen der photochemischen Absorption als ein kleiner Teil der allgemeinen Absorption.

Bei dem Spezialfalle 3 sind, wie gesagt, die Verhältnisse am einfachsten. Hier verändert sich die Substanz proportional der absorbierten Lichtmenge, wobei der Koeffizient der Proportionalität (oder auch Nutzkoeffizient) unabhängig von der Wellenlänge sein muß. In anderen Fällen, wo noch die thermische Absorption hinzukommt, muß dieser Koeffizient mit der Wellenlänge variieren, und je größer die thermische Absorption ist, desto kleineren Wert wird er besitzen. Wie die Erfahrung zeigt prävaliert stark die photochemische Absorption in den meisten Fällen am Anfang der Absorptionszone, und die thermische kann praktisch gleich Null gesetzt werden. Hiermit ist auch zugleich ein Weg zur quantitativen Bestimmung der photochemischen Absorption an-

gezeigt. Wenn wir einerseits die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante am Anfange der Absorptionszone, wo, wie gesagt, in den meisten Fällen die thermische Absorption praktisch gleich Null ist (z. B. bei 600 $m\mu$ in der Fig. 1074, Kapitel V, Teil I, S. 1727), so stellt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K den wahren Nutzkoeffizienten der Lichtreaktion dar. Bei einer anderen Wellenlänge λ , wo noch die thermische Absorption hinzukommt, wird er kleiner und gleich

$$K_{\lambda} = \frac{\Delta M}{C_{\lambda} \Delta t}$$

sein. C_{λ} bedeutet die Gesamtabsorption, die wir praktisch messen. Wenn wir die uns unbekannte photochemische Absorption abmessen könnten, so müßte die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K gleich

$$K = \frac{\Delta M}{A_{\lambda} \Delta t}$$

sein. Da dieser K -Wert dem bei dem Anfang der Absorptionszone gemessenen gleich sein muß, d. h. uns bekannt ist, so können wir aus den beiden Gleichungen A berechnen, die gleich

$$A_{\lambda} = C_{\lambda} \cdot \frac{K_{\lambda}}{K}$$

sein wird, d. h. die Gesamtabsorption C muß mit dem Verhältnis der beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, der bei beliebiger Wellenlänge und der am Anfang der Zone, multipliziert werden. Auf diese Weise können wir die photochemische Absorption A für alle Wellenlängen der lichtempfindlichen Zone quantitativ bestimmen.

4. Andere Verwendbarkeit des Quarzspektrographen.

a) Einfluß des spektral zerlegten Lichtes auf leuchtende Bakterien, auf fluorescierende und phosphorescierende Körper und leuchtende Reaktionen; quantitative Bestimmung der Lichtabsorption.

Stellt man an Stelle der photographischen Platte eine Platte, die mit Gelatinekulturen irgendwelcher leuchtender Bakterien bedeckt ist, so wird man den Einfluß des Lichtes verschiedener Wellenlängen auf die Bakterien studieren können, bei welchen Wellenlängen ihr Leben ausgelöscht und bei welchen es gefördert wird usw. Auf dieselbe Weise kann man die Ausbreitung der Zone des fluoreszenzerregenden Lichtes bestimmen, falls man auf die

Glasplatte in dünner Schicht und entsprechendem Medium (Gelatine, Kollodium usw.) die fluorescierende Substanz aufträgt. Es wäre interessant festzustellen, ob nicht die Absorptionsstreifen, die die Fluoreszenz erregen, mit den Streifen der „photochemischen Absorption“ zusammenfallen werden, falls die fluorescierende Substanz auch photoaktiv ist, was meistens der Fall ist. Falls die Substanz in gut haftenden Medien, wie Gelatine und Kollodium nicht löslich ist, so kann man sie nach dem *Steubingschen* Verfahren (siehe vorherige Beschreibung, S. 1825) in dünner Schicht, in Form feinen Pulvers, einreiben. Dasselbe gilt auch für phosphorescierende Pulver. Auch in flüssigem Zustande könnte man alle diese Erscheinungen prüfen. Möglicherweise wird man auch manche leuchtende Reaktionen auf diese Weise näher erforschen können. Weiterhin kann der Quarzspektrograph noch zur quantitativen Bestimmung der Lichtabsorptionskonstanten verwendet werden. Die Beschreibung dieser Methode ist weiter unten zu finden. Auch die spektrale Beeinflussung von Pflanzenwachstum, Zellenteilung, photoelektrischer Empfindlichkeit, usw. könnten mit diesem Apparat studiert werden. Aus allem diesem ist zu ersehen, was für einen universellen Charakter dieser wichtige Apparat besitzt.

Es sei noch zu erwähnen, daß bei allen diesen Versuchen das starke Kohlenbogenlicht mit Goerz-Beck-Kohlen benutzt werden muß. Für das spektrale Photographieren der Fluoreszenz, Phosphoreszenz und Luminiszenzlicht aller Art selbst, ist die Dispersion dieses Spektrographen zu groß. Dazu muß man kleine Apparate, die ein Spektrum von etwa 4 bis 6 cm besitzen, verwenden. Die spektrale Lichtintensitätsverteilung kann man mit Hilfe des Thermophotometers, photoelektrischer Zellen, Bolometers, Thermoelementes quantitativ bestimmen. Man kann auch diesen Apparat für die Spektralaufnahmen des schwachen Luminiszenzlichtes aller Art benutzen, aber dann müssen besonders empfindliche Platten und lange Exposition genommen werden.

b) Der Raman effekt und seine Bedeutung für die Chemie und Biologie.

Die Absorption des Lichtes ist bekanntlich auf die engste Weise mit der Molekelstruktur verbunden. Aus diesem Grunde ist die Untersuchung der Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Lichte mit dem Quarzspektrographen von großer praktischer Bedeutung. Nicht minder wichtig ist auch die Untersuchung der Absorption im langwelligen Teile des Spektrums, besonders in dem Gebiete der Wärmestrahlen. Wie wir gesehen haben, besitzen wir photographische Platten, die etwa bis 1 oder 1.5 μ (1 μ ist gleich 1000 $m\mu$ oder 0.001 mm) empfindlich sind. Dieses Gebiet müßte

man in speziellen Spektrographen, bei denen die Optik aus Steinsalz, das die Wärmestrahlen sehr gut durchläßt, gemacht worden ist, photographisch untersuchen. Aber die noch langwelligeren Strahlen müssen auf bolometrische oder thermoelektrische Weise untersucht werden, was praktisch sehr umständlich und zeitraubend ist. Nun hat der indische Physiker in Kalkutta *Raman* (1928) einen eigenartigen Streueffekt entdeckt, der in so engem Zusammenhange mit dem langwelligen Absorptionsspektrum steht, daß man mit seiner Hilfe dieses Gebiet, ohne direkte Messungen ausführen zu müssen, leicht erforschen kann. Die Fixierung und Ausmessung des Luminiszenzspektrums bietet dagegen heutzutage keine Schwierigkeiten. Fällt ein Lichtstrahl in ein trübes Medium, so bekommt man bekanntlich eine Streuung des Lichtes, die um so stärker ist, je kleiner die Wellenlänge des Lichtes ist. Darum sieht Rauch, feine, trübe Medien, seitwärts betrachtet, blau und in Durchsicht orang bis rot aus. Darum ist auch der Himmel blau und der Sonnenauf- und untergang rot; ebenso auch der Faden der Lampe, wenn wir ihn durch eine Milchglasscheibe betrachten. Das seitwärts zerstreute Licht ist zugleich auch polarisiert, weil die kleinen Teilchen wie kleine Spiegel wirken und jede Spiegelreflexion ist bekanntlich mit einer Polarisierung des Lichtes verbunden. Das ist der sogenannte „Tyndalleffekt“ bei trüben Medien. Wenn wir diese Streuung an Molekülen selbst untersuchen, d. h. an klaren Lösungen, so bekommen wir auch eine Streuung, aber anderer Art. In diesem Falle kommt die Lichtwelle in den engen Kontakt mit der dynamischen Struktur der Moleküle und Atome aus Elektronen, sie wird zwar auch reflektiert, aber zugleich wirkt auch die Molekularstruktur ihrerseits auf die Welle und sie wird in zwei neue Wellen von kleineren Wellenlängen gespalten.

Da diese Spaltung, wie gesagt, von der Molekelstruktur hervorgerufen wird und da diese gesetzmäßig aufgebaut ist, so muß auch diese Spaltung irgendwelchen Gesetzmäßigkeiten unterliegen. Und da hat sich gezeigt, daß, wenn z. B. eine Welle mit der Frequenz ν_0 , d. h. mit der Energie $h\nu_0$ (Lichtquant) auf ein Molekel fällt, sie in zwei Wellen ν_1, ν_2 mit den Energien $h\nu_1$ und $h\nu_2$ zerfallen wird. Es ist klar, daß die Energie $h\nu_0 = h\nu_1 + h\nu_2$ sein muß, oder, was dasselbe ist, $\nu_0 = \nu_1 + \nu_2$ sein wird. ν_1 und ν_2 müssen selbstverständlich kleiner als ν_0 sein. Die ν_1 -Welle ist meistens sehr wenig von ν_0 verschieden; daraus folgt, daß $\nu_0 - \nu_1 = \nu_2$ sehr klein sein, d. h. in sehr langwelligem Gebiete liegen muß, weil doch je kleiner die Frequenz ist, desto größer ist auch die Wellenlänge laut der Gleichung:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{oder} \quad \lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{oder} \quad \lambda \nu = c,$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Wie soll man sich diese Erscheinung erklären. Das kann man sich so vorstellen, daß die einfallende Wellenlänge ν_0 einen Teil ihrer Energie $h\nu_2$ für die Eigenschwingungen der Molekel abgibt, die dann in Form der langwelligen Wärmestrahlen ν_2 ausgestrahlt wird und das sind dieselben Strahlen, die das Molekel auch absorbiert, falls die Wärmestrahlen auf dasselbe fallen. Der verkleinerte Lichtquant $h\nu_1$, tritt wieder als Strahlung ν_1 von etwas kleinerer Wellenlänge als die primäre einfallende Strahlung ν_0 heraus, d. h. es erfolgt eine Verschiebung der Farbe nach den längeren Wellen hinzu. Fällt so z. B. eine blaue Welle ein, so wird sie bei der Reflexion etwas blaugrünlich aussehen usw. Darin besteht der Effekt, den *Raman* (1928) entdeckt hat und den *Smekal* ein paar Jahre vorher vorausgesagt hatte (1923). Er hat eine äußerliche Ähnlichkeit mit der Fluoreszenz, indem eine Farbenverschiebung eintritt; aber bei der Fluoreszenz bekommen wir ein kompliziertes Spektrum und hier scharfe Linien, die nach der obigen Beziehung miteinander verbunden sind. Auch die primäre Linie wird reflektiert und tritt im Spektrum auf, so daß wir sehr leicht ν_0 und ν_1 ausmessen und ν_2 berechnen können. Das Streulicht ist polarisiert; in dieser Hinsicht zeigt dieser Effekt gewisse Ähnlichkeiten mit dem Tyndalleffekt; man könnte ihn auch schlechtweg als einen molekularen Tyndalleffekt kennzeichnen. Den Ramaneffekt geben alle Strahlen und alle Körper und in allen Zuständen. Da wir auf diese Weise sehr leicht zu den Wärmespektren der Körper kommen können, so ist es einleuchtend, was für große Bedeutung dieser Effekt für das nähere Studium der Molekularstruktur der komplizierten organischen Verbindungen gewinnt. Jede charakteristische Gruppe, jedes Radikal, verschiedene Bindungen werden ihre Ramanlinie geben, so daß wir bei einem Körper eine Reihe von Linien $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \nu_1$, denen die Wärmelinien ν_1^{-1}, ν_2^{-1} und ν_3^{-1} entsprechen, bekommen. Und die letzteren geben einen direkten Zusammenhang mit der Struktur der Molekel. Bei den kürzesten Wellen, den Röntgenstrahlen, bekommen wir auch eine Streuung, aber die ist von dem Winkel des einfallenden Lichtes abhängig und ergibt keine so einfache Gesetzmäßigkeit (der sogenannte Comptoneffekt). Es entstehen dabei noch die freien Elektronen. Die Lücke, zwischen dem Tyndalleffekt bei Suspensionen und dem Ramaneffekt bei Molekeln ist jetzt durch die Entdeckung des *Plotnikow* effektes bei hochmolekularen Körpern und langwelligen Strahlen ausgefüllt (siehe darüber Kapitel 3c, Seite 1673, Teil I).

Die Versuchsanordnung, die man zur Erhaltung der Ramanlinien verwendet, ist sehr einfach; der einzige Nachteil ist nur der, daß die Linien sehr schwach sind und deshalb eine lange Exposition von mehreren Stunden und sehr empfindliche Platten erfordern.

Wir wollen hier die Versuchsanordnung, die von *Petrikaln* und *Hochberg* benutzt wird, kurz beschreiben. In der Fig. 1161 ist die schematische Abbildung dieser Versuchsanordnung gegeben. *A* ist die Uviollampe, die zur Verstärkung ihrer Intensität mit einem halbzylindrischen Spiegel *B* umgeben ist. *K* ist ein Abblendschirm mit einem Ausschnitt, durch den die konzentrierte Strahlung auf das Gefäß *C*, in dem sich die zu untersuchende Flüssigkeit befindet, fällt. Zwecks Konstanthaltung der Temperatur, was aber hier nicht immer notwendig ist, ist es mit einem Mantel umgeben, in dem die Kühlflüssigkeit zirkuliert. *D* ist wiederum ein Spiegel

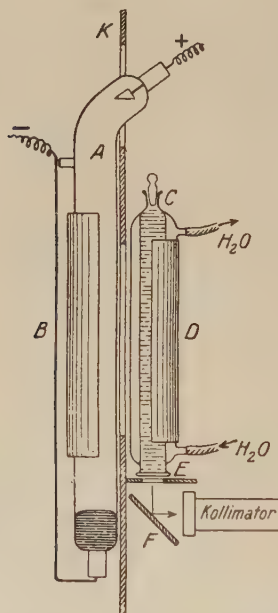


Fig. 1161.

Versuchsanordnung nach
Petrikaln und *Hochberg*
zur Erforschung des
Raman effektes.

zur Verstärkung der Strahlung. Unten befindet sich bei *E* eine planparallele Platte, durch die die Ramanstrahlung austritt. Diese Strahlung wird durch den Spiegel *F* in den Spektrographen geleitet; diese Strahlung, wie es aus dieser Versuchsanordnung zu ersehen ist, wird senkrecht zu den einfallenden Strahlen der Uviollampe beobachtet, d. h. die reine Streustrahlung kommt in den Spektrographen hinein. Statt Uviollampe kann man auch eine Quarzlampe nehmen, falls man auch die äußersten ultravioletten Strahlen und größere Intensität braucht. Am zweckmäßigsten wäre dazu die Vertikalquarzlampe, die auch horizontal brennen kann und die Strahlung in der Längsrichtung (end-on) austreten läßt, die in dem Kapitel V, Teil I, S. 1698, beschrieben ist, zu verwenden. Man könnte auch eventuell den Quarzlichtthermostat selbst dazu

benutzen, indem man mit entsprechenden Spiegelungen und Abblendungen für gute Konzentrierung des Lichtes in dem Reaktionsgefäße (Doppelquarzzylinder) sorgt; unten muß der Zylinder an einer Stelle mit einer planparallelen Platte von Quarz verklebt werden, um den Austritt der erregten Strahlung nach außen, zwecks Abführung zum Apparat, zu bewirken. Man kann mit allen Strahlen des Quecksilberlichtes arbeiten, dann bekommt man auf einer Platte alle Ramanlinien, die zu allen erregenden Linien gehören. Es ist dann ziemlich schwer, sie richtig einzuordnen und zu messen. Man kann auch die gefilterte Strahlung nehmen; meistens werden die Linien 436 (blau), 405 bis 408 (violett) und 366 $m\mu$ (ultra-

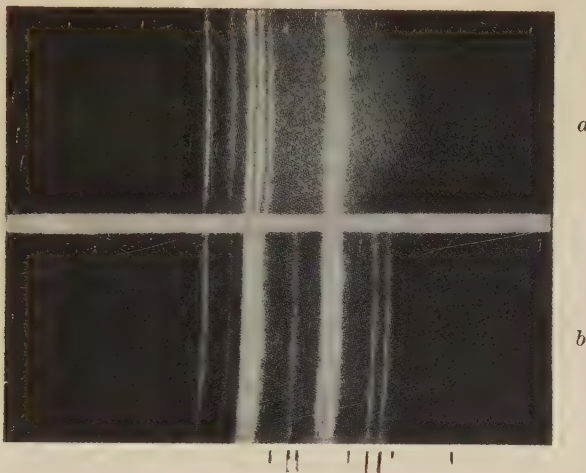


Fig. 1162. Ramanspektrum an Benzol.

a = Quecksilberspektrum, die Blaue 436 $m\mu$ und Violetten 405 bis 408 $m\mu$ Linien;
 b = Ramanspektrum mit den neuen verschobenen Ramanlinien (unten mit Strichen angezeigt.)

violett) genommen. Jede von diesen Linien wird die entsprechende Ramanschwesterlinie im Ultrarot ergeben, weil, ungeachtet dessen, daß die primäre erregende ν und die sekundäre erregte ν_1 verschieden sind. Die Differenz $\nu - \nu_1$, d. h. die ultrarote Linie ν_2 , bleibt dieselbe.

Versuchen wir jetzt an einigen Beispielen das Entziffern des Ramanphotogramms zu illustrieren. Zuerst sei hier das historische Ramanspektrum an Benzol, an dem dieser Effekt zuerst entdeckt wurde, wiedergegeben. In der Fig. 1162 bedeutet das obere Spektrum a das reflektierte primäre Licht ν von der Quecksilberbogenlinie 436 $m\mu$ (die starke, breite Linie rechts) und die Gruppe der violetten Linien 405—408—410 $m\mu$. Diese Linien erregen

längere Linien, die man in dem unteren Spektrum b des Streulichtes deutlich sieht und die durch die schwarzen Striche unten gekennzeichnet sind. Das sind die Ramanlinien ν_1 . Jetzt muß man mit ihrer Hilfe die ultraroten Ramanlinien ν_2^1 berechnen. Bei genauen Berechnungen muß man natürlich noch das in Betracht ziehen, daß alle diese Linien komplexer Natur sind, d. h. aus mehreren dicht aneinander liegenden Linien bestehen, und für jede dieser Linien muß die ultrarote Linie berechnet werden. Hier handelt es sich nur um die Illustration der Berechnungsmethode, deshalb nehmen wir an, daß die blaue Linie einheitlich ist und die Wellenlänge $436\text{ m}\mu$ besitzt. Die beiden starken Ramanlinien, die mit längeren Strichen bezeichnet sind, besitzen schätzungsweise die Wellenlängen $\nu_1 = 460$ und $\nu_1' = 470\text{ m}\mu$. Die Frequenzen dieser Linien können wir, ohne zu rechnen, aus den photochemischen Tabellen, S. 359, 2. Auflage, der „Photochemischen Versuchstechnik“ des Verfassers entnehmen. Diese Frequenzen werden entsprechend folgende Werte haben: $\nu_1 = 652.2$, $\nu_1' = 638.3$. Für die blaue Linie $436\text{ m}\mu$ ist die Frequenz $\nu_0 = 688$. Die Differenz $\nu_0 - \nu_1$ für die erste Ramanlinie wird demnächst gleich $\nu_2^1 = 36$, das entspricht wiederum der Wellenlänge $8.3\text{ }\mu$; die zweite Differenz $\nu_0 - \nu_2''$, ist gleich $\nu_2'' = 50$, das entspricht $6.0\text{ }\mu$. Es sei bemerkt, daß in den Tabellen in Ultrarot nur bis $10.000\text{ Å}^0 = 1000\text{ m}\mu = 1\text{ }\mu$ die Werte angegeben sind. Man kann aber die Wellenlängen auch für größere Länge berechnen, wenn man den Umstand berücksichtigt, daß die Frequenzwerte sich wiederholen; sie werden nur um 10-, 100mal usw. kleiner sein, deshalb können wir aus diesen Frequenzen die Wellenlänge berechnen und dann sie 10-, 100mal usw. multiplizieren.

So z. B. haben wir in unserem Falle die Differenz der Frequenzen gleich 50 erhalten. Auf S. 397 finden wir für die zehnmal größere Frequenz, $N = 500$, die Wellenlänge $600\text{ m}\mu$, also müssen wir sie mit zehn multiplizieren und bekommen so die gesuchte Wellenlänge der Ramanlinie im Ultrarot gleich $6000\text{ m}\mu$ oder $6.0\text{ }\mu$.

Somit haben wir erhalten, daß Benzol im Ultrarot die Ramanlinien 6.0 und $8.3\text{ }\mu$ besitzt, die den Linien seiner Eigenschwingungen entspricht und die für seine innere Struktur charakteristisch sind.

Auf diese Weise sucht man alle Ramanlinien auf, bringt sie auf ein Diagramm, und so erhält man sein volles Spektrum in Ultrarot.

Die genauen Ausmessungen und Berechnungen haben für Benzol folgende Linien — Ultrarot — ergeben, die in der Tabelle 60 zusammengestellt sind.

TABELLE 60.

Ramanlinien nach Messungen von <i>Wood</i>	Das ultrarote Spektrum direkt gemessen von <i>Coblentz</i>
3.27 μ	3.25 μ
6.23 und 6.30 μ	6.25 μ
8.55 μ^*	8.67 (Komplex) μ
10.05 und 10.15 μ	10.0 und 10.3 μ
11.78 μ	11.8 μ

Also, wie zu ersehen, ist die Übereinstimmung eine sehr gute.

Wenn wir von einer Reihe organischer Verbindungen derartige Diagramme zusammenstellen, so erhalten wir einige interessante Gesetzmäßigkeiten, die auf einen direkten inneren Zusammenhang zwischen diesen Spektren und dem Molekelbau der Verbindungen hinweist. Zur Illustration dieser Verhältnisse seien hier in der Fig. 1163 einige Ramanspektren nach *Dadiou* und *Kohlrausch* und ihre berechneten Diagramme von Ultrarot (Fig. 1164) wiedergegeben.

TABELLE 61.

Wellenlängen und Wellenzahlen der erregenden
Hg - Linien.

λ_0 in $m\mu$	Bezeichnung mit Angabe relativer Intensität	Wellenzahlen $1/\lambda_0$ in cm^{-1}
Gelb { 579.07	<i>a</i> (10)	17.265
{ 576.96	<i>b</i> (10)	17.328
Grün 546.07	<i>c</i> (10)	18.308
Blau-grün { 491.60	<i>d</i> (10)	20.336
Blau-kom- { 435.83	<i>e</i> (10)	22.138
plex { 434.75	<i>f</i> (6)	22.995
{ 433.92	<i>g</i> (6)	23.039
{ 410.81	<i>h</i> (5)	24.335
Violett-kom- { 407.78	<i>i</i> (7)	24.516
plex { 404.68	<i>k</i> (7)	24.705
{ 398.40	<i>l</i> (5)	25.098
{ 390.64	<i>m</i> (5)	25.592
Ultra- { 366.29	<i>o</i> (6)	27.293
violett- { 365.48	<i>p</i> (6)	27.353
komplex { 365.02	<i>q</i> (10)	27.388

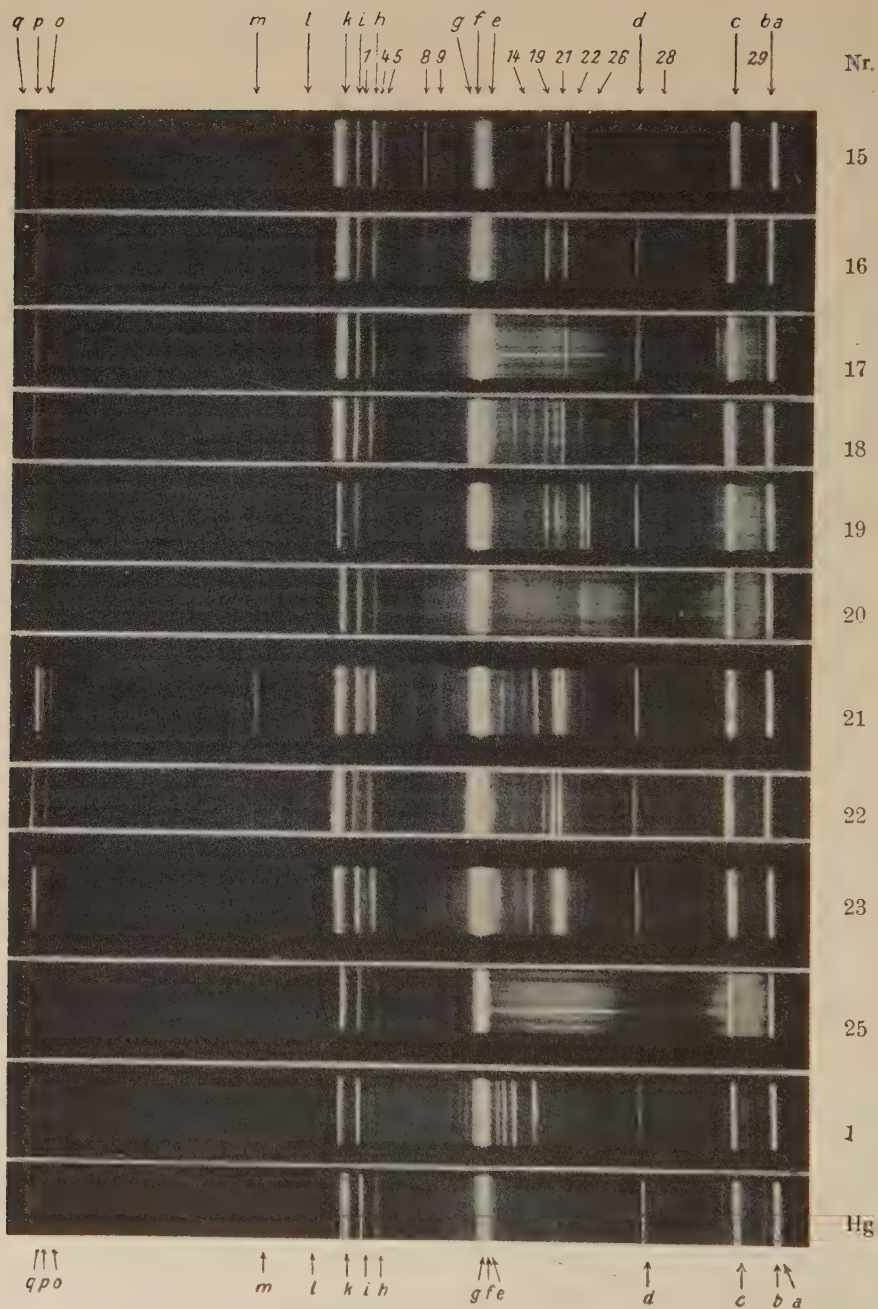


Fig. 1163. Ramanspektren nach Dadieu und Kohlrausch.

Nr. 15 = Benzol; Nr. 16 = Chlorbenzol; Nr. 17 = Brombenzol; Nr. 18 = Toluol;
 Nr. 19 = Benzaldehyd; Nr. 20 = Acetophenon; Nr. 21 = p-Xylol; Nr. 22 = m-Xylol;
 Nr. 23 = o-Xylol; Nr. 25 = Naphthalin in CCl_4 ; 1 = Tetrachlorkohlenstoff.

In der Tabelle 61 auf S. 1847 ist die Bezeichnung der primären, erregenden Linien mit ihren genauen Wellenangaben und Wellenzahlen angeführt. Die mit Zahlen bezeichneten Linien sind die Ramanlinien.

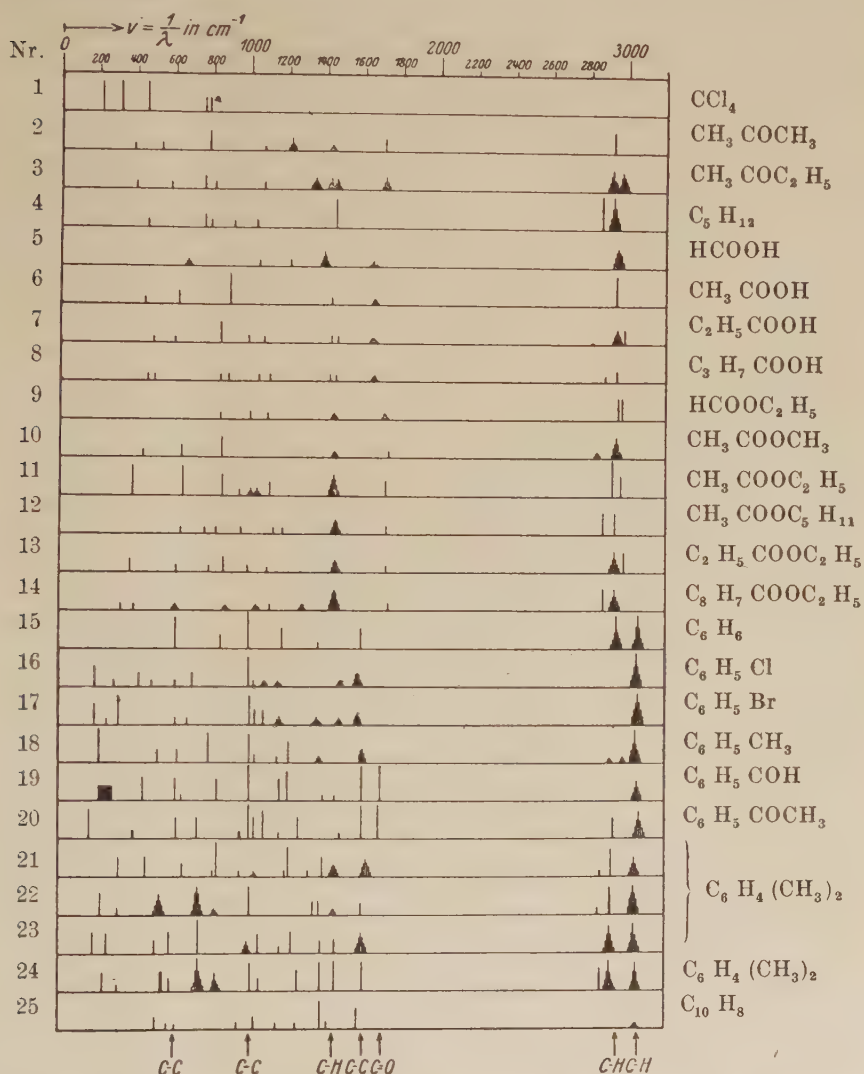


Fig. 1164. Das ultrarote Ramanspektra, berechnet von *Dadiou* und *Kohlrausch*.

Aus der Fig. 1164 ist es klar zu ersehen, daß gewisse Atombindungen, wie $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{H}$, im Ring oder in offener Kette charakteristische Ramanlinien im Ultrarot besitzen. Auch wenn wir Mischungen verschiedener Substanzen nehmen, so bekommen wir die charakteristischen Linien der beiden

Substanzen. Interessant ist das Spektrum von Tetrachlorkohlenstoff. Bei ihm sind die Cl-Atome symmetrisch gebunden, und es fehlen die Bindungen $C - C$, $C = O$, $C - H$, $C = C$, $C = N$ usw. Dementsprechend fehlen auch die Linien in seinem Spektrum, die für diese Atomkombinationen charakteristisch sind, bei ihm vollständig. In dieser Figur bedeuten die langen Linienstriche die Linien mit starker Intensität, die kurzen mit schwacher Intensität, die schraffierten die verwaschenen Linien. Diese Zusammenstellung der Spektren zeigt uns deutlich, was für große Bedeutung die Ramanspektren für die Erforschung der Struktur der komplizierten organischen Verbindungen besitzen. Mit der Zeit wird sicherlich diese Methode noch mehr ausgearbeitet, so daß sie auch die feinsten Unterschiede in der Struktur des Molekelbaues wird fassen können. Damit eröffnet sich auch für die Biologie ein großes und dankbares Arbeitsfeld.

Zum Schlusse sei noch folgendes bemerkt: Außer den Streulinien mit längeren Wellen als das primär erregende Licht, können unter gewissen Umständen auch kürzere Linien auftreten, d. h., daß die Streustrahlung größere Energie besitzt als die primäre, erregende Strahlung, weil, wenn einmal die Wellenlänge kürzer ist, so ist die Frequenz größer, d. h. auch die Energie des Lichtquants $h\nu$ größer. Dieser Effekt kann in dem Falle eintreten, wenn die dynamische Energie des Molekels derart groß ist, daß es beim Zusammenprall mit der Lichtwelle ihr einen Teil seiner Energie abgibt und so entsteht eine Lichtwelle mit größerem Lichtquant, d. h. größerer Frequenz, also kürzerer Wellenlänge. Diese Erscheinung tritt bei erhöhter Temperatur häufiger als bei gewöhnlichen und tiefen Temperaturen ein.

Da es sich bei dem Rammaneffekt um ganz neue, noch im ersten Stadium der Entwicklung sich befindliche Erscheinungen handelt, so sei hier auch die Hauptliteratur erwähnt, in der die andere vollständigere Zusammenstellung zu finden ist.

Literatur.

- C. V. Raman*: Ind. Journ. of Phys. **2**. III (1928).
R. und K. Krishnan: Nature. **121**. 501, 619, 711 (1928); **122**. 13 (1928).
A. Petrikaln: Zeitschr. f. phys. Chem. Abt. B. **3**. 360 (1929); *P. und J. Hochberg*:
 Ibid. 218, 299 (1929).
A. Dadiou und Kohlrausch: Phys. Z. **30**. 384 (1929). B. B. **63**. 251 (1930).

5. Quantitative Messungen der Lichtabsorption.

In dem vorigen Kapitel wurden die Methoden beschrieben, die uns eine qualitative Charakteristik der Lichtabsorption gestatten. Jetzt gehen wir zur Beschreibung der Methoden über, die uns diese Absorption auch quantitativ zu messen gestatten.

Vorher müssen wir aber die Grundgesetze der Lichtabsorption sowohl bei festen als auch bei flüssigen und gasförmigen Medien kennenlernen. Es ist selbstverständlich, daß es sich hier nur um optisch homogene, d. h. vollständig klare und nicht trübe Medien handelt und die auch keinen *Plotnikowschen* Streueffekt ergeben.

a) *Das Reflexionsgesetz von Fresnel.*

Jeder Körper besitzt ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Reflexionsvermögen; dieses ist eine Funktion des Brechungsvermögens und wird nach *Fresnel* durch folgende Formel für senkrechte Inzidenz des einfallenden Lichtes charakterisiert:

$$R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2,$$

wo n den Brechungsindex der einfallenden Strahlen bedeutet. Der Brechungskoeffizient für Glas ist durchschnittlich für das sichtbare Licht gleich 1.50. Daraus berechnet sich die Reflexion von „einer“

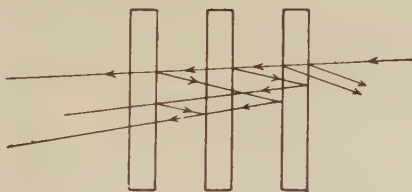


Fig. 1165. Reflexionsverhältnisse bei einer Serie paralleler Glasplatten.

Glasplatte, die senkrecht den Strahlen aufgestellt ist, gleich 0.04. Der Rest nach dem Abzug der Reflexion $1 - R = 0.96$ (oder 96 %) geht durch den Körper durch. Wenn man mehrere reflektierende Flächen a hintereinander aufstellt, so kann man das gesamte durchgelassene Licht nach mehrmaligen Reflexionsverlusten annähernd gleich

$$R = 100 (1 - r)^a \%$$

nehmen.

Bei der Aufstellung dieser Formel wurde nur die a -malige Reflexion von den vorderen Flächen in Betracht gezogen. Da aber das reflektierte Licht wieder die Tendenz besitzt, die von ihm schon passiertten Flächen wieder zu passieren, so wird es von innen wieder zurückreflektiert (s. Fig. 1165), so daß eigentlich dieser Vorgang der mehrmaligen Reflexion ein ziemlich komplizierter ist. Am einfachsten ist die dabei eintretende Lichtabschwächung direkt mit dem *Krüssschen* Polarisationscolorimeter oder dem Spektralphotometer zu messen, was sehr wenig Zeit in Anspruch nimmt,

aber dafür sichere Resultate ergibt. Will man die Reflexionsverluste möglichst klein machen, so füllt man die Zwischenräume zwischen den Glasflächen entweder mit Wasser, Glycerin, Benzol oder verklebt sie mit Gelatine, Canadabalsam oder Kollodium. Da die Differenz der Brechungsexponenten zwischen dem Glas und diesen Substanzen sehr viel kleiner ist, als zwischen Glas und Luft, so sind auch die Reflexionsverluste so klein, daß sie praktisch meistens nicht in Frage kommen.

Hat das Licht ein disperses System zu passieren, so ist es nicht gleich, ob das Licht parallel oder diffus zerstreut ist. Im letzten Falle dringt mehr Licht durch das System durch und das System erscheint heller, transparenter und der Lichtabsorptionskoeffizient wird dementsprechend kleiner ausfallen, als beim parallelen Lichte gemessener. Das läßt sich sehr leicht durch die Fig. 1166 veranschaulichen.

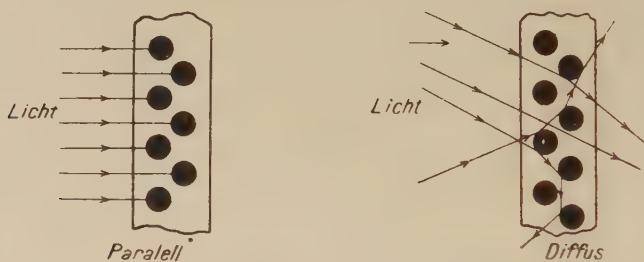


Fig. 1166. Lichtdurchgang bei einem dispersen System.

lichen. Die Suspensionen sind so genommen, daß die zweite Reihe die Lücken der ersten deckt. Dann geht kein paralleles Licht durch, d. h. die Schicht erscheint schwarz. Das diffuse Licht wird aber teilweise durchgelassen und die Schicht erscheint dunkelgrau. Bei Bestimmung der Absorptionskoeffizienten der photographischen Platten, Emulsionen, Blätter usw. muß man auf diesen sogenannten *Cailleteffekt* besonders achten, denn sonst kommt man zu falschen Schlußfolgerungen. Bei solchen Systemen teilt sich das ganze einfallende Licht, das wir gleich 1 setzen, in das zurückreflektierte r , das wir bestimmen oder ausrechnen können, das durchgegangene d , das wir ebenfalls, messen und das absorbierte a , das wir aus der Gleichung

$$r + a + d = 1$$

leicht berechnen können. Streueffekt ist dabei nicht berücksichtigt worden.

Weißer diffus reflektierende Flächen können wir leicht herstellen, indem wir eine Gipsplatte mit dem feinen Rauch von brennendem Magnesium (MgO) bedecken. Die Reflexion beträgt

dann 96 %. Man kann auch Magnesiumcarbonat nehmen, dann ist die Reflexion fast 99 %.

Auch die schwarzen Körper besitzen ein bestimmtes Reflexionsvermögen und deshalb gibt es keinen schwarzen Körper, der volle 100 % des einfallenden sichtbaren Lichtes absorbiert.

Die schwarzen Körper können wir nach ihrem Grad der Schwärze, d. h. der Größe der Absorption, in folgende Reihe nach der abnehmenden Absorption einreihen: schwarzer Pelz (die größte Lichtabsorption), schwarzer Samt, Ruß, Tusche, schwarzer Buchdruck, schwarzes photographisches Papier. Macht man einen hohlen Raum, den man innerlich mit schwarzem Pelz bekleidet und betrachtet ihn durch eine kleine Öffnung, so wird man praktisch einen „s c h w a r z e n“ Körper vor sich haben, d. h. einen solchen, der praktisch 100 % des Lichtes absorbiert, d. h. nichts reflektiert.

Alle diese Betrachtungen gelten für den Fall der senkrechten Incidenz und der Kombination: Luft und Medium. In der Praxis und besonders in der Biologie tritt öfters der Fall ein, daß das einfallende Licht unter dem Winkel eintritt und daß das Licht mehrere Medien von verschiedenen Brechungsindices passieren muß. Auch für diesen komplizierteren Fall hat *Fresnel* eine Reflexionsformel gegeben, die folgendermaßen lautet:

$$\frac{J_{\lambda}}{J_0} = \frac{1}{2} \left[\frac{\operatorname{tg}^2 (\varphi_2 - \varphi_1)}{\operatorname{tg}^2 (\varphi_2 + \varphi_1)} + \frac{\sin^2 (\varphi_2 - \varphi_1)}{\sin^2 (\varphi_2 + \varphi_1)} \right],$$

wo J_{λ} die Intensität des reflektierten Lichtes, J_0 die Intensität des Lichtes, das von Medium 1 mit dem Brechungsindex n_1 in das Medium 2 mit dem Brechungsindex n_2 , φ_2 -Einfallswinkel, φ_1 -Brechungswinkel in das zweite Medium bedeuten. In das zweite Medium dringt die Lichtintensität $J_a - J_v$ ein. Der Brechungswinkel φ_1 berechnet sich aus der Beziehung

$$\frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} = \frac{n_2}{n_1}.$$

Für den Fall der senkrechten Incidenz und wenn das erste Medium Luft ist, bei dem $n_1 = 1$ ist, bekommen wir unsere alte Formel.

b) Das Lichtabsorptionsgesetz von Beer-Lambert.

Die Grundgesetze, die die Lichtabsorption beherrschen, sind die Gesetze von *Beer* und *Lambert*, zu deren Beschreibung wir jetzt übergehen. Diese Gesetze sind reine photophysikalische Gesetze, d. h. solche, die streng gültig sind, solange der lichtabsorbierende Körper keine irgendwelchen physikochemischen Veränderungen,

sei es Dissoziation, Assoziation, Komplexbildung, Hydrolyse, Anlagerung der Lösungsmittelmoleküle oder Streuung usw., mit der Veränderung der Konzentration und der Temperatur erleidet.

Wie sich die hochmolekularen Verbindungen, die im langwelligen Gebiete des Spektrums, den *Plotnikowschen* Streueffekt ergeben (siehe Kapitel 3c, Teil I), verhalten werden, kann man nichts voraussagen. Es fehlen jegliche Messungen darüber.

Es gibt keine Körper, die das ganze Lichtspektrum ungehindert durchlassen. Irgendein Teil von dem Spektrum wird nicht durchgelassen, oder, wie man zu sagen pflegt, absorbiert. Erfolgt die Absorption in unsichtbaren Teilen des Spektrums, so erscheint der Körper farblos oder weiß. Wird aber ein Teil vom sichtbaren Spektrum absorbiert, so erscheint der Körper in komplementären Farben gefärbt.

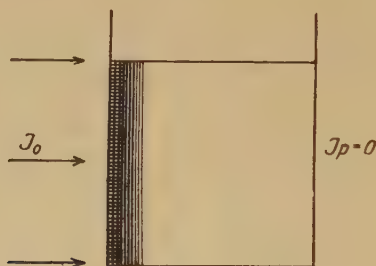


Fig. 1167.

Es ist klar, daß ein Lichtstrahl, der in den Körper eingedrungen und von demselben absorbiert wird, in seiner Intensität abgeschwächt wird, und je mehr er in die Tiefe des Körpers eindringt, desto mehr verliert er an seiner Stärke; ist die Körperschicht unendlich dick, so wird schließlich das ganze Licht absorbiert.

Somit ist die Lichtintensitätsveränderung eine Funktion der zu durchdringenden Körperschicht. Ist das Absorptionsvermögen des Körpers groß, so wird das ganze einfallende Licht J_0 schon in dünnen Schichten vollständig absorbiert (s. Fig. 1167), d. h. daß das austretende Licht $J_p = 0$ ist; ist es dagegen schwach, so sind dazu größere Schichten erforderlich. Ist die Schichtdicke nicht genügend groß genommen, um eine vollständige Absorption herbeizuführen, so tritt ein Teil des Lichtes aus dem Körper heraus (s. Fig. 1168).

Für die Veränderung der Lichtabsorption mit der Schichtdicke gelten folgende Gesetze, die nur für das „monochrome“ Licht anwendbar sind. Bezeichnen wir die nach der Reflexion in den Körper eindringende Lichtintensität durch J und die Schichtdicke des Körpers durch p , so ist nach *Lambert*

die Veränderung der Lichtintensität dJ_x , mit der Schichtdicke dx , der an der Stelle x (s. Fig. 1169) herrschenden Lichtintensität J_x proportional, d. h.

$$-\frac{dJ_x}{dx} = iJ_x.$$

Nach der Umformung erhalten wir den Ausdruck:

$$\frac{dJ_x}{J_x} = -i dx.$$

Die Integrierung ergibt uns:

$$\ln J = -ix + \text{const.}$$

($\ln$ bedeutet den natürlichen Log.).

Bei $x = 0$ ist $J_x = J$ — der Anfangsintensität, und demzufolge erhalten wir $\text{const.} = \ln J$.

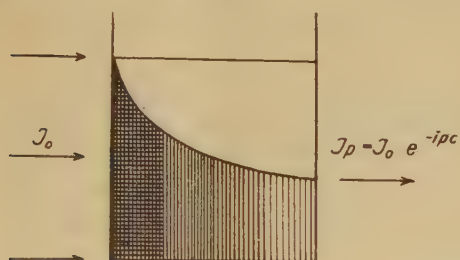


Fig. 1168.

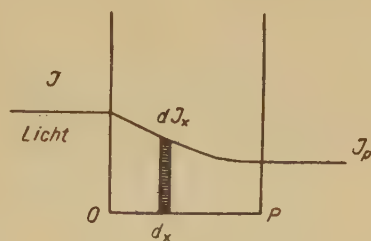


Fig. 1169.

Nach der Einstellung dieses Wertes in die obige Integrationsformel und entsprechende Umformungen können wir dem *Lambert*-schen Gesetze für die Schichtdicke $x = p$ folgende Gestalt geben:

$$i = \frac{\ln J - \ln J_p}{p}$$

oder

$$J_p = J e^{-ip}.$$

Mit Hilfe der ersten Formel können wir den Proportionalitätsfaktor i , den wir als „Lichtabsorptionskonstante“ bezeichnen wollen, bestimmen; dazu brauchen wir nur die Lichtintensitäten bei verschiedenen Schichtdicken zu messen. Die Messung derselben erfolgt in speziellen Apparaten, die man als Spektralphotometer bezeichnet. Die zweite Formel gibt uns die Möglichkeit, die Lichtintensität J_p , mit der das Licht aus dem Körper von der Schichtdicke p austritt, zu bestimmen, falls i schon vorher bestimmt worden ist. Nehmen wir $J = 100\%$ an, so erhalten wir die Licht-

schwächungen in Prozenten. Nimmt man statt der natürlichen die dekadischen Logarithmen, so erhalten die beiden oben angegebenen Formeln folgende Gestalt:

$$\varepsilon = \frac{\log J - \log J_p}{p}$$

und

$$J_p = J 10^{-\varepsilon p}.$$

Der Proportionalitätsfaktor ε wird gewöhnlich als Extinktionskoeffizient bezeichnet; wir wollen ihn als „dekadische Absorptionskonstante“ bezeichnen.

Zwischen der normalen und der dekadischen Konstante besteht folgende Beziehung:

$$\varepsilon = m i \text{ oder } i = \frac{\varepsilon}{m},$$

wo m der Modul der natürlichen Logarithmen $m = \log_{10} e = 0.4343$ bedeutet.

Das *Lambertsche* Gesetz gilt nur für feste, optisch homogene Körper. Bei den Lösungen wird die Lichtabsorption noch durch die Konzentration beeinflusst, demzufolge muß das *Lambertsche* Gesetz abgeändert werden. *Beer* nahm an, daß die Lichtintensitätsveränderung noch der Konzentration des gefärbten Stoffes proportional ist, d. h. daß

$$-\frac{d J_x}{d x} = i c J_x,$$

wo c die Konzentration bedeutet.

Die Integrierung dieser Gleichung ergibt uns das *Beersche* Gesetz gemäß folgender Formel:

$$i = \frac{\ln J - \ln J_p}{c p} \text{ oder } \varepsilon = \frac{\log J - \log J_p}{c p}$$

und

$$J_p = J e^{-i c p} \text{ oder } J_p = J 10^{-\varepsilon p c}$$

Ist die Konzentration in Grammolen genommen, so heißen die Konstanten i und ε die molaren Lichtabsorptionskonstanten.

Wie zu ersehen ist, verändert sich die austretende Lichtintensität nicht, wenn das Produkt cp bei Variierung von c und p konstant bleibt; ebenso konstant muß in diesem Falle auch die Größe i oder ε sein. Ist das nicht der Fall, und ändert sich die Konstante i oder ε mit der Konzentration oder Temperatur, so heißt das, daß der Körper den oben angeführten physikochemischen

Änderungen unterworfen ist, die man speziell untersuchen muß. Die Absorptionskonstanten sind Funktionen der Wellenlängen; zeichnet man diese auf ein Diagramm auf, so erhält man die für jeden Körper eigentümliche Lichtabsorptionskonstantenkurve. Diese verändert sich im allgemeinen mit dem Lösungsmittel. Ein solches Diagramm stellt ein vollständiges Bild der bei dem untersuchten Körper obwaltenden Lichtabsorptionsverhältnisse dar.

Die obigen Formeln geben uns die Möglichkeit, das absorbierte Licht quantitativ zu bestimmen. Ist die Beleuchtungsfläche gleich S , so ist die in Zeiteinheit eintretende Lichtmenge gleich SJ und die austretende SJ_p , demzufolge ist die vom Körper absorbierte Lichtmenge gleich:

$$A = S (J - J_p).$$

Stellen wir den Wert für J aus der Formel ein, so erhalten wir für die absorbierte Lichtmenge den Ausdruck:

$$A = SJ [1 - e^{-ipc}].$$

Ist die Lichtabsorption infolge der großen Werte von i , p oder c sehr groß, was durch den großen Wert des Produktes ipc gekennzeichnet wird, so wird die Funktion $e^{-ipc} = 0$ sein, und wir erhalten eine vollständige Lichtabsorption, die gleich

$$A = SJ$$

ist.

Um die absorbierte Lichtmenge im energetischen Maße zu erhalten, muß man J in energetischem Maße bestimmen, was auf verschiedene Weise, wie z. B. mittels Thermophotometers, Bolometers, Thermoelementes usw., ausgeführt werden kann. Es ist selbstverständlich, daß diese Bestimmungen für jede in Frage kommende Wellenlänge ausgeführt werden muß.

Dies kann auf die Weise geschehen, daß entweder für jede Wellenlänge diese Bestimmung ausgeführt wird, oder man bestimmt die gesamte Energie und zugleich die relative Verteilung derselben nach den Wellenlängen, woraus man die Energie für jede einzelne Wellenlänge leicht berechnen kann. Zugleich muß aber darauf aufmerksam gemacht werden, daß, wenn zwei verschiedene Wellenlängen die gleiche Energie ergeben, sie photochemisch noch nicht gleichwertig sind, und die kürzere Wellenlänge tiefgreifendere chemische Wirkungen ausüben wird. Nehmen wir z. B. die roten Strahlen und die äußersten ultravioletten: wenn ihre Energien in Calorien gemessen auch gleich sind, so üben doch die ultravioletten Strahlen eine kräftigere Wirkung als die roten aus. Das rührt daher, daß ihr Intensitätsfaktor — die Frequenz — eine verschiedene ist und mit abnehmender Wellenlänge wächst.

Versuchen wir an ein paar Beispielen die Berechnungsart der Lichtabsorption zu illustrieren. Nehmen wir $S = 1 \text{ cm}^2$ und $J = 100\%$. Dann erhält unsere Gleichung die Gestalt:

$$A = 100 [1 - e^{-i p c}].$$

Nehmen wir $i = 1$, $p = 1 \text{ cm}$, $c = 1$ -norm. Ihr Produkt $i p c$ ist demnach gleich 1. Es bleibt also, den Wert e^{-1} zu berechnen. Das läßt sich sehr leicht mit Hilfe der Tabellen für die verschiedenen Werte von e^{-x} , die auf der S. 346 der zweiten Auflage der *Plotnikow-schen Photochemischen Versuchstechnik* zu finden sind, erreichen. Da finden wir, daß $e^{-1} = 0.368$ ist und demgemäß wird

$$A = 100 [1 - 0.368]\%,$$

d. h. es wird 63.2% absorbiert. Nehmen wir jetzt eine doppelte Schichtdicke, d. h. $p = 2 \text{ cm}$; dann wird das Produkt $i p c = 2$; e^{-2} ist gleich 0.135 und demzufolge wird

$$A = 100 [1 - 0.135]\% = 86.5\%,$$

d. h. es wird nicht doppelt so viel absorbiert, sondern viel weniger, weil die Absorption nicht einer arithmetischen, sondern geometrischen Progression oder, wie man zu sagen pflegt, einem Exponential- oder logarithmischen Gesetze folgt.

Nehmen wir den Fall einer sehr schwachen Absorption, d. h. wenn i sehr klein ist. Dann können wir die Funktion e^{-x} in eine Reihe

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{1.2} - \frac{x^3}{1.2.3} = \dots$$

zerlegen und sich nur mit dem ersten Gliede begnügen. In unserem Falle würde das heißen, daß $e^{-i p c} = 1 - i p c$ zu nehmen ist.

Daraus resultiert für A der Ausdruck:

$$A = 100 i p c \%,$$

d. h. daß die Absorption in diesem Spezialfall einfach proportional der Konzentration, der Absorptionskonstante und Schichtdicke ist.

Haben wir eine Mischung von zwei absorbierenden Komponenten mit den Lichtabsorptionskonstanten i_1 und i_2 und Konzentrationen c_1 und c_2 vor uns, so wird die Intensitätsabnahme nach *Beer* gleich:

$$-\frac{d J_x}{d x} = (i_1 c_1 + i_2 c_2) J_x$$

sein, falls keine physikalische oder chemische gegenseitige Beeinflussung der beiden Komponenten, die eine Lichtabsorptionsänderung zur Folge hat, vorhanden ist.

Nach der Integration auf die oben beschriebene Weise ergibt sich dann:

$$J_p = J_0 e^{-i_1 p c_1 - i_2 p c_2}$$

und für die Gesamtaborption erhalten wir dementsprechend den Ausdruck:

$$A = J_0 [1 - e^{-i_1 c_1 p - i_2 c_2 p}].$$

Die bisherigen Ableitungen des *Beer-Lambertschen* Gesetzes sind unter der Bedingung erfolgt, daß das Medium vollständig optisch homogen ist. Aus dem eben Gesagten geht hervor, daß, wenn das Medium inhomogen und dabei noch dünn ist, das Gesetz nicht gelten kann. Nun fragt es sich, wie verhält sich ein inhomogenes Medium bei großer Schichtdicke. Die Versuche von *Pokrovski*¹⁾ haben ergeben, daß das *Beersche* Gesetz auch für „i n h o m o g e n e M e d i e n g ü l t i g“ ist, falls die Schichtdicken „g e n ü g e n d g r o ß“ sind und das einfallende Licht „d i f f u s“ ist. Beim parallelen Licht muß eine einfache Korrektur eingeführt werden. Bei dünnen Schichtdicken, wo ein Teil des Lichtes durch die Molekularlücken durchgeht, wie z. B. bei dünnen Metallfolien (siehe darüber Kapitel I, 3, Teil II), muß ebenfalls eine einfache Korrektur vorgenommen werden. Dasselbe gilt auch für den Fall, wo das inhomogene Medium durch einen Farbstoff (Pigment) gefärbt ist, z. B. Fasern eines Stoffes u. ä. Die Details darüber findet der Leser in der oben zitierten Arbeit.

Die Lichtabsorption in den kolloidalen Lösungen ist ebenfalls von der Größe der Micellen abhängig. Von *E. Galvez*²⁾ ist eine komplizierte Formel angegeben, die die Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Schichtdicke, Zahl der Micellen pro Volumeneinheit für vollständig undurchlässige und halbdurchlässige Micellen wiedergibt²⁾. Auch in diesen Fällen ist es ratsamer, die Lichtabsorptionsveränderung mit der Schichtdicke und Konzentration direkt experimentell zu bestimmen. Nach dieser kurzen theoretischen Einleitung gehen wir zur Beschreibung der praktischen Methode der Bestimmung der Lichtschwächung und Absorption über. Beginnen wir mit der Beschreibung des Spektralphotometers von *König-Martens-Grünbaum*, das uns auf einfache und elegante Weise die Lichtabsorptionskonstanten im sichtbaren Lichte für verschiedene Wellen mit großer Genauigkeit zu bestimmen gestattet.

¹⁾ Zeitschr. f. Phys. **31**. 14, 514 (1925).

²⁾ Kolloidchem. Beih. **28**. 148 (1929).

c) *Das Spektralphotometer von König-Martens-Grünbaum.*

1. Allgemeine Betrachtungen.

Wie wir im vorigen Kapitel gesehen haben, ist die austretende Lichtintensität J_p , nachdem sie eine Schichtdicke p von der Lösung von der Konzentration c passiert hat, gleich:

$$J_p = J e^{-i p c}.$$

Wir können dieselbe auf folgende Weise umschreiben

$$e^{+i p c} = J/J_p;$$

oder wenn wir sie logarithmieren, so erhalten wir

$$i c p = \ln J - \ln J_p.$$

Dasselbe können wir auch in dekadischen Logarithmen ausdrücken und dann erhalten wir:

$$\epsilon c p = \log J - \log J_p$$

oder daraus folgt:

$$\epsilon = \frac{\log J - \log J_p}{c p} \quad \text{oder} \quad i = \frac{\ln J - \ln J_p}{c p},$$

d. h. wir können die normale i oder die dekadische Lichtabsorptionskonstante ϵ (die auch als Extinktionskoeffizient bezeichnet wird) leicht berechnen, falls wir das Lichtintensitätsverhältnis J/J_p bestimmt haben. Also alles kommt darauf an, daß wir J die Lichtintensität, die durch das reine Lösungsmittel und J_p , die durch die Lösung durchgegangen sind, quantitativ bestimmen. Als das einfachste könnte es erscheinen, daß man die Lichtintensitäten J und J_p einzeln photometrisch mißt. Da kommen aber sehr viele Fehler hinein, wie z. B. die ungleiche Belichtung, Reflexionsverhältnisse usw., die diese Bestimmungen sehr problematisch machen, erstens und zweitens, müssen die Messungen in monochromatischem Lichte ausgeführt werden, denn die Gesetze von *Beer-Lambert* gelten nur für monochromatisches Licht und die Absorption ändert sich im allgemeinen sehr stark mit der Wellenlänge, Schichtdicke und Konzentration. Deshalb mußte man zur Lösung unseres Problems ganz andere Wege finden.

In erster Linie mußte man das Licht von einer Lichtquelle in zwei gleich starke parallele Strahlenbündel teilen und durch ein Polarisationsystem die beiden in zwei senkrecht zueinander polarisierte Strahlen verwandeln. Und außerdem mußten die beiden Strahlen noch ein Prisma passieren.

Auf dieser neuen Basis ist das oben genannte Spektralphotometer aufgebaut. Ehe wir zu seiner detaillierten Beschreibung übergehen, versuchen wir an einem vereinfachten Schema (s. Fig. 1170) sein Prinzip klarzumachen.

Damit die Ungleichheit der Bestrahlung durch die L Lichtquelle vermieden wird, wird das Licht derselben Lichtquelle in zwei gleich starke und parallele Strahlen geteilt. Der eine Strahl geht durch den Trog I mit dem reinen Lösungsmittel und gibt die Intensität J und der andere durch den zweiten Trog II mit der Lösung, der denselben mit der Intensität J_p verläßt. Die Tröge stellen Glasröhren, die mit planparallelen Glasplatten verschlossen werden, dar. Man verwendet eine Reihe solcher Tröge mit verschiedener Schichtdicke. Diese zwei infolge der Absorption verschiedenen gewordenen Intensitäten gehen durch einen Polarisator N_1 und ein Prisma P durch. Dadurch werden die beiden Strahlen einerseits senkrecht zueinander polarisiert und

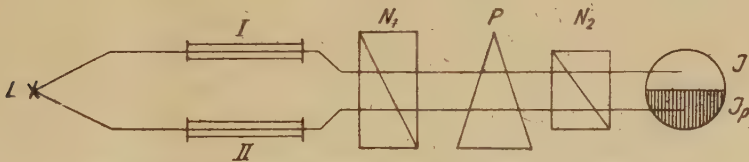


Fig. 1170. Schemaprincip eines Spektralphotometers.

andererseits spektral zerlegt; da das Prisma verstellbar ist, so kann man in das Okular beliebige Wellenlängen eintreten lassen. Die optische Konstruktion ist so getroffen, daß die beiden Strahlen im Okular als zwei aneinander grenzende helle Halbrundscheiben auftreten. Diese beiden Felder sind verschieden hell, weil ein Strahl II infolge der Absorption abgeschwächt ist. Diese Abschwächung variiert aber mit der Wellenlänge. Stellen wir das Prisma so ein, daß z. B. nur die roten Strahlen einer bestimmten Wellenlänge durchgehen, so sehen wir zwei rote Felder von verschiedener Intensität; stellt man auf blaues Licht ein, so ändert sich das Intensitätsverhältnis. Jetzt kommt es darauf an, wie man diese Intensitätsverhältnisse quantitativ fassen könnte. Das Auge ist ein so unvollkommener Apparat, daß es dies sogar approximativ nicht tun kann. Aber die Ungleichheit dagegen kann das Auge ziemlich gut fassen, d. h., man muß die sogenannte Nullpunkt-methode anwenden. Dies erzielt man auf die Weise, daß man in den Strahlengang ein anderes Nicol N_2 einstellt. Durch seine Drehung kann man auf eine Gleichheit der Helligkeit der beiden Felder einstellen. Die kleinen Helligkeitsunterschiede kann das Auge gut fassen, und deshalb läßt sich die Einstellung auf die

gleiche Helligkeit leicht und genügend genau erreichen. Selbstverständlich ist diese erstens sehr von subjektiver Empfindlichkeit des Auges des Beobachters abhängig und auch von der Farbe des Lichtes. Bis Blau geht die Einstellung sehr gut vor sich, dagegen ist die Einstellung z. B. in Blauviolett und besonders am Ende des Violetts nahe an $400\text{ m}\mu$ sehr schwer. Deshalb hängt auch die Genauigkeit der Messungen stark von dem Farbensmpfinden des Beobachters ab. Ebenso hängt sie auch von der Stimmung des Beobachters ab. Jede Ablenkung und Abschwächung der Aufmerksamkeit und Störung der Ruhe wirken stark auf die Genauigkeit der Messung. Ebenso schädlich wirkt jedes, wenn auch schwaches Seitenlicht.

Das zweite Nicol N_2 ist so gestellt, daß, wenn beide Strahlenbündel *I* und *II* die gleiche Intensität besitzen, bei Nullstellung des Drehungswinkels auf dem Ablesungskreis das eine Feld vollständig ausgelöscht und das andere vollständig hell ist. In der Stellung 45° sind die beiden Felder gleich hell; bei 90° ist umgekehrt das erste Feld hell und das zweite dunkel. Wird ein Strahl durch die Absorption geschwächt, so wird die gleiche Helligkeit nicht bei 45° , sondern bei einem anderen Winkel erreicht. Aus diesem Winkelwert läßt sich nach einer sehr einfachen und eleganten Methode, die weiter unten beschrieben ist, die Lichtabsorptionskonstante bestimmen. Hat man sie einmal bestimmt, so kann man die Lichtabschwächung und Absorption für beliebige Schichtdicken und Konzentrationen sehr leicht nach den obigen Formeln berechnen. Kennt man die einfallende Energie in absolutem Maße: in Calorien oder Erg, so hat man auch die absorbierte Energie in diesen Werten. In speziellen Fällen, wo die Bestimmung der i - oder ϵ -Werte mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, kann man die summarische Absorption auf die Weise bestimmen, daß man direkt energetisch die einfallende und austretende Energie nach irgendeiner weiter unten angegebenen Methode mißt. Die Differenz ergibt die ganze absorbierte Energie der gesamten Strahlung. Nach dieser kurzen Einleitung können wir zur detaillierten Beschreibung des Spektralphotometers selbst übergehen.

2. Die Konstruktion des Spektralphotometers von König-Martens-Grünbaum.

In der Fig. 1171, ist die Außenansicht und in den Fig. 1172 und 1173 sind die detaillierten Schemas angegeben. R in der Fig. 1172 und α in der Fig. 1171 ist die Beleuchtungs Vorrichtung, die den Zweck hat, das Licht der Lichtquelle in zwei gleichstarke parallele Strahlen zu zerlegen. Dies wird auf folgende Weise erreicht. Das Licht der Lichtquelle trifft den Spalt *S*, der mit einer matten Glasplatte,

zwecks Gleichmäßigkeit der Beleuchtung, bedeckt ist. Diese helle matte Scheibe bildet die Ausgangsstelle der Strahlen, die auf eine Dreilinsenkomination 1, 2, 3 L fallen. Durch diese werden sie in zwei gleichstarke und parallele Strahlen I und II geteilt, die längs der beiden Rinnen b (Fig. 1171) gehen. Diese Beleuchtungs-
vorrichtung kann zwecks schärferer Einstellung mittels einer Schiene verschoben werden. Die beiden Strahlenbündel sind voneinander an allen Stellen 43 mm entfernt und die Strecke b beträgt gewöhnlich 30 cm; kann aber auf besonderen Wunsch auch länger gemacht werden.

Q_1 und Q_2 (Fig. 1172) sind zwei *Fresnelsche* Prismen, durch die die beiden Lichtbündel einander noch mehr genähert werden, damit sie den horizontalen, in zwei Teile geteilten Eintrittsspalt S_1 treffen können. Der letztere kann vermittels der darüber befind-

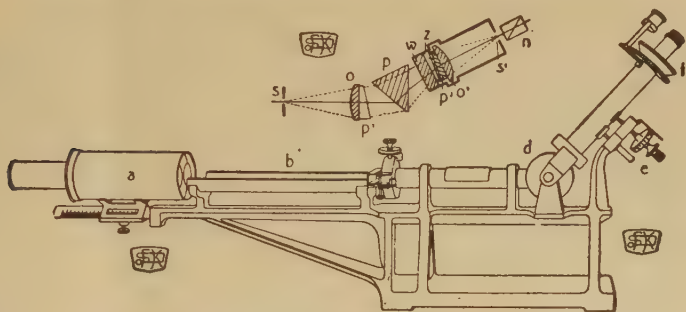


Fig. 1171. Spektralphotometer von König-Martens-Grünbaum. Außenansicht.

lichen in der Fig. 1171 sichtbaren Mikrometerschraube bilateral verstellt werden.

In dem Rohrenach dem Bilateralspalt S_1 (das Bild der Fig. 1173) befindet sich die Objektivlinse O mit dem Crownglasprisma p_1 , um die Reflexion an den optischen Flächen unschädlich zu machen. In der Trommel d (Fig. 1171) befindet sich das große Prisma P (Fig. 1173) aus Flintglas mit horizontaler Lage der brechenden Kante. Nachdem die Strahlen das Prisma passiert haben, treten sie in das Wollastonprisma W , in das Zwillingssprisma Z , in die Objektivlinse O_2 , auch mit einem Crownglasprisma p_2 versehen, und zum Schluß durch den Spalt S_2 in das Okularnicol N . Das Okularnicol n (Fig. 1171) befindet sich in einem abnehmbarem Rohre f , das mit einem Teilkreis versehen ist, und läßt sich um die Achse drehen. Auf diese Weise wird auf die gleiche Helligkeit der beiden Felder eingestellt. Die Lupe dient zur präzisieren Ablesung des Winkels. Die Mikrometerschraube e dient zur Einstellung des Prismas auf ein bestimmtes Spektralgebiet.

Sie ist mit Teilungen und einer Trommel versehen, die eine feine Einstellung gestattet. Man kann mit Hilfe der bekannten Linienspektren diese Teilung eichen. Darüber wird weiter unten die Rede sein.

Verfolgen wir jetzt näher den Gang der Strahlen nach dem oberen Teil der Fig. 1173. Wären die beiden Prismen W und Z nicht da, so würden wir die Bilder von dem Spalt in A und B erhalten. Stellen wir jetzt das Wollastonprisma, das aus zwei verkitteten Kalkspatprismen besteht, ein, dann entstehen infolge der Doppelbrechung zwei Bilder b_h und A_h mit horizontaler Schwingungs-



Fig. 1172. Beleuchtungsvorrichtung des Spektralphotometers.

richtung des Lichtes und zwei andere mit vertikaler Schwingungsrichtung b_v und A_v . Setzen wir jetzt noch das Zwillingsprisma Z ein, so lenkt die obere Hälfte desselben alle Bilder nach unten und die untere nach oben. Die zentralen Bilder werden dagegen vom Okularspalt durchgelassen und das Auge sieht nur zwei beleuchtete Felder b_v und A_v , eines mit horizontaler, das andere mit vertikaler Schwingungsrichtung. Das kleine Okularnicol N

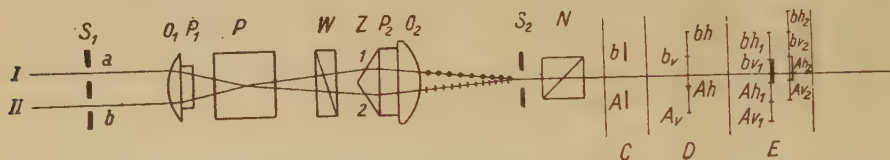


Fig. 1173. Schematische Zeichnung des Spektralphotometers, von oben gesehen.

kann das eine oder das andere je nach seiner Winkelstellung vollständig auslöschen. Bei 45° , falls die Apparatur und die Optik gut montiert und justiert sind, müssen die beiden Felder gleich hell sein.

3. Die Versuchsanordnung.

Man stellt das Photometer auf einen speziell dazu konstruierten Arbeitstisch, wie er auf der Fig. 1174 abgebildet ist. Bei der Ablesungslupe bringt man ein kleines Lämpchen an, das mittels eines kleinen Transformators (Glockentypus), der direkt ans Leitungsnetz angeschlossen wird, mit dem Strom gespeist und mittels eines Tasters T im Moment der Ablesung geschlossen

wird. Das Lämpchen muß in ein kleines Schutzgehäuse montiert werden, damit das direkte Licht nicht in das Auge fällt und nur ein schwaches Licht die Kreisteilungen beleuchtet. Nachdem müssen die Prismastellungen geeicht werden. Dies erreicht man

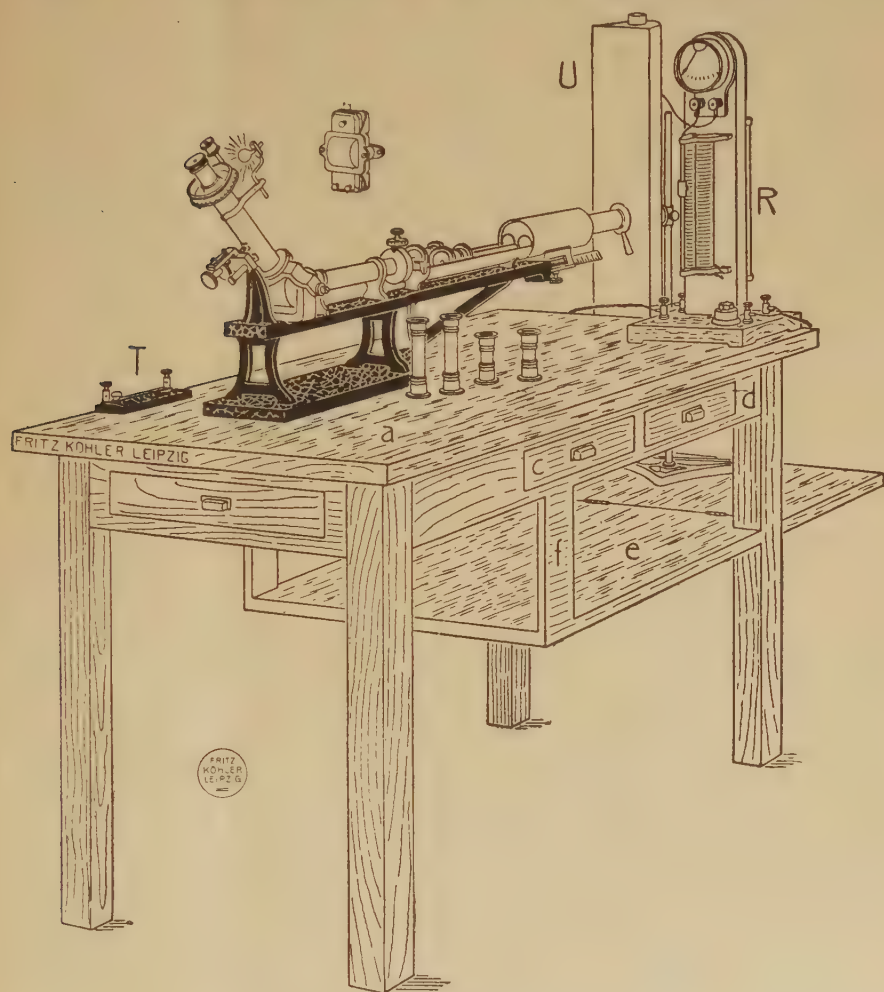


Fig. 1174. Spektralphotometertisch.

auf die einfache Weise, daß man vor der Beleuchtungsmattscheibe eine Lichtquelle, die ein Linienspektrum aussendet, aufstellt. Am besten ist die Uviolampe oder Quarzlampe zu nehmen, welche von beiden eben bei der Hand ist. Die beiden müssen in ein Schutzgehäuse eingestellt werden. Für die Uviolampe ist dazu vom Verfasser ein spezielles Schutzgehäuse mit Stativ konstruiert worden, das in der Fig. 1174 unter *U* abgebildet ist. Das ganze Schutz-

gehäuse kann samt der Lampe zwecks Zündung gekippt werden, dann wird es mit einem Deckel verschlossen, in dem eine Öffnung mit Irisblende vorhanden ist. Man stellt die Lampe dicht an den Apparat, wie es in der Fig. 1174 abgebildet ist, so daß kein Seitenlicht in den Apparat kommt. Die Stromregulierung wird mittels eines speziellen regulierbaren Widerstandes R , der auch einen Amperemeter besitzt, besorgt. (Über die Eigenschaften der Uviolampen und ihrer Handhabung siehe Kapitel III, Teil I.)

Dann macht man den Bilateralspalt auf und verstellt das Prisma solange, bis eine bestimmte Farbe, die einer von den bekannten Linien des Quecksilbers entspricht, erscheint und notiert sich die Stellung an der Teilungsscheibe und der Trommel des

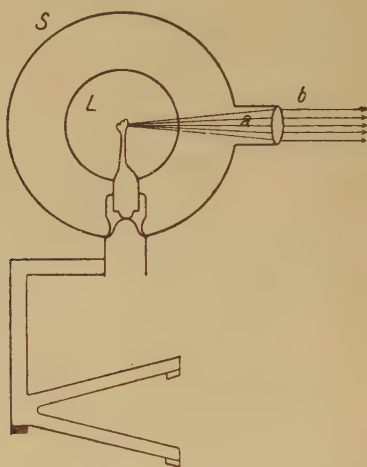


Fig. 1175. Punktlichtlampe.

Prismas. Bei der Uviolampe kommen vier sichtbare starke Linien in Betracht: Grüne $549\text{ m}\mu$, gelbe $546\text{ m}\mu$, blaue $436\text{ m}\mu$ und die beiden violetten 405 bis $408\text{ m}\mu$. Man führt die Messung erst von einem Ende des Spektrums zum anderen durch, dann umgekehrt. Der Spalt ist möglichst eng zu nehmen, und man notiert sich in beiden Fällen die Stelle der maximalen Helligkeit der beiden Felder. Das kleine Okularnicol wird auf 45° gestellt.

Man wiederholt einige Male diese beiden Messungsreihen und nimmt davon die Mittelwerte und zeichnet sie auf ein Diagramm auf. Zur Kontrolle kann man noch die Natriumlinie $589\text{ m}\mu$ oder gelbe Heliumlinie $587.6\text{ m}\mu$ ausmessen, um zu sehen, ob sie auf die richtige Stelle im Diagramm fällt.

Falls man bei anderen Linien als bei den Quecksilberlinien messen will, so wird eine kontinuierliche Lichtquelle benutzt. Als

solche ist zu empfehlen eine Kinopunktlampe *L* von 6 Volt und 5 Amp., die in ein kleines Schutzgehäuse (s. Fig. 1175), das mit einer kleinen Öffnung *a* und Linse *b* versehen ist, eingebaut wird. Sie wird von einem entsprechenden kleinen Transformator gespeist, der direkt an das Leitungsnetz angeschlossen ist. Diese Lampen sind lichtstark und brennen ruhig und lange konstant. Die Röhren, in die zu untersuchende Lösungen gebracht werden, stellen zylindrische Röhren von 30, 20, 10, 5, 2 *cm* Länge dar; man kann auch nach Wunsch beliebige andere Dimensionen bestellen. Verschlossen werden sie mittels planparallelen Glasplatten, die mittels Schrauben und Gummiringe fest an das Rohr angebracht werden.

Die Schrauben müssen ein wenig mit reiner Vaseline geschmiert werden. Die Röhren müssen vor dem Versuch sorgfältig gereinigt werden und besonders die Verschußplatten. Es muß dafür gesorgt werden, daß sich in den Röhren keine Blasen bilden und auch an den Verschußplatten sich keine ansetzen. Braucht man



Fig. 1176.

kleinere Schichtdicken, so wird noch ein zylindrischer Glaskörper von 1·9 oder 1 *cm* und eventuell auch andere Größen in das kürzeste Rohr von 2 *cm* eingelegt. Dann bleibt für die Lösung die Schichtdicke 0·1 oder 1 *cm*. Diese kleinen Schichtdicken braucht man für Messungen der sehr stark absorbierenden Flüssigkeiten.

Nachdem präpariert man sich die Lösungen der entsprechenden Substanz, die man spektrophotometrisch untersuchen will. Die Substanzen sowie auch das Lösungsmittel müssen sorgfältig gereinigt werden. Die Lösung darf keine Trübung zeigen; sie muß, wie man zu sagen pflegt, optisch klar sein. Sie muß auch sorgfältig aufbewahrt werden und darf während der Versuche sich nicht verändern. In das eine Rohr wird das reine Lösungsmittel und in das andere die Lösung gebracht und beide werden auf die Rinnen *l* gelegt und mit einem schwarzen Tuch bedeckt, damit kein Seitenlicht in den optischen Strahlengang irgendwie hineinkommt.

Die Messungen müssen im dunklen Zimmer mit gut ausgeruhtem Auge und in ruhiger Stimmung gemacht werden. Die ganze Aufmerksamkeit muß auf die Messung konzentriert werden. Und alles, was diese Konzentrierung stört, wie Geräusche, Lärm, Gespräche usw. müssen vermieden werden.

Im allgemeinen ist die Lichtabsorption von der Temperatur wenig abhängig und deshalb braucht man keine besondere Vorsichtsmaßregel für Konstanz der Temperatur zu treffen. Falls man es aber mit leicht veränderlichen Substanzen zu tun hat, und eine Temperaturkonstanz erforderlich ist, so umschließt man das Lösungsrohr mit einem Mantel, in dem Wasser von konstanter Temperatur zirkuliert. Derartige Gefäße (Fig. 1176) werden auf spezielle Bestellung verfertigt.

4. Berechnung der Versuche. Die Vertauschmethode.

Da ein Apparat niemals vollkommen ideal gebaut werden kann, so muß man Meßmethoden ersinnen, die die möglichen Fehlerquellen auf das Minimum reduzieren. In unserem Falle kann die Optik niemals so ideal sein, daß beide Lichtbündel genau gleichstark sind, mit anderen Worten, daß die gleiche Helligkeit der Felder haargenau bei 45° eintritt, oder, daß das eine Feld genau bei null Grad vollständig ausgelöscht wird, was dasselbe ist. Auch die Reflexverhältnisse des Lichtes an verschiedenen Flächen können niemals genau dieselben sein. Deshalb wurde die sogenannte Vertauschmethode ersonnen, die uns gestattet, alle diese Fehlerquellen fast vollständig zu eliminieren und andererseits gestattet sie auch leicht die Lichtabsorptionskonstantenwerte zu berechnen. Übergehen wir jetzt zur Beschreibung der Methode selbst.

Falls in einem Strahlengang die Absorptionsflüssigkeit vorhanden ist, so tritt die gleiche Helligkeit der beiden Felder nicht bei 45° , sondern bei einem anderen Winkel α . Nun fragt es sich, wie soll man aus der Winkelablesung das Verhältnis der Helligkeiten J_1 und J_2 der beiden Felder bestimmen. Bei Drehung um den Winkel α ändert sich die Helligkeit des Lichtbündels J_1 proportional dem Quadrate des Sinus dieses Drehungswinkels, d. h.:

$$J_2 = k_1 \sin^2 \alpha_0;$$

bei 0° ist $J_2 = 0$, bei 90° ist $J_2 = 1$.

Die Helligkeit des Lichtbündels J_1 ist proportional dem Quadrat des Cosinus des Drehungswinkels α_0 , d. h.:

$$J_1 = k_2 \cos^2 \alpha_0;$$

bei 0° ist $J_1 = 1$ und bei 90° ist $J_1 = 0$.

Die Proportionalitätsfaktoren k_1 und k_2 stellen die Unvollkommenheit des Instrumentes in den beiden Strahlengängen dar. Wäre das Instrument, d. h. seine Optik ideal, so würden k_1 und k_2 gleich 1 sein. Sie stellen somit die Korrektionsfaktoren dar.

Das Verhältniß der beiden Helligkeiten wird auf diese Weise gleich:

$$\frac{J_2}{J_1} = \frac{k_1 \sin^2 \alpha_0}{k_2 \cos^2 \alpha_0} = k \operatorname{tg}^2 \alpha_0$$

sein.

$k_1/k_2 = k$ bedeutet den Korrektionsfaktor für das ganze Instrument.

Die Meßmethode selbst entwickelt sich auf folgende Weise:

1. Die Lösung befindet sich links, das reine Lösungsmittel rechts.

Man macht eine Reihe Ablesungen, z. B. n -Ablesungen nach rechts, die die Winkel $\alpha_1', \alpha_1'', \alpha_1'''$ usw. ergeben und eine Reihe Ablesungen nach links (ebenso viel nach der Zahl), die die Winkel $\beta_1', \beta_1'', \beta_1'''$ usw. ergeben. Man nimmt die Mittelwerte von

$$\frac{\alpha_1' + \alpha_1'' + \alpha_1''' + \dots + \alpha_1^n}{n} = \alpha_1^1$$

und von

$$\frac{\beta_1' + \beta_1'' + \beta_1''' + \dots + \beta_1^n}{n} = \beta_1$$

und dann noch den Mittelwert von $360 - \beta_1$ und α_1^1 gleich

$$\frac{360 - \beta_1 + \alpha_1^1}{2} = \alpha_1.$$

Meistens genügen zu je fünf Ablesungen nach beiden Seiten hin. Nehmen wir an, daß das Lösungsmittel die hindurchgehende Lichtintensität von J auf J'' und die Lösung von J auf J' schwächt, dann haben wir in diesem Falle

$$\text{I. } \frac{J_2''}{J_1'} = K \operatorname{tg}^2 \alpha_1.$$

II. Die Lösung befindet sich rechts und das Lösungsmittel links.

Man macht wie vorher eine Reihe Ablesungen nach links und rechts und erhält auf oben beschriebene Weise den Mittelwert α_2 und die Beziehung:

$$\text{II. } \frac{J_2'}{J_1''} = K \operatorname{tg}^2 \alpha_2.$$

Durch Kombination der beiden Gl. (I) und (II), indem wir die Gl. (II) durch (I) dividieren, erhalten wir:

$$\frac{J_2'}{J_1''} \cdot \frac{J_1'}{J_2''} = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_2}{\operatorname{tg}^2 \alpha_1}.$$

Der Korrektionsfaktor k fällt dabei aus. Da die beiden Schwächungsverhältnisse gleich sind, so können wir im allgemeinen schreiben:

$$\frac{J'}{J''} = \frac{\operatorname{tg} \alpha_2}{\operatorname{tg} \alpha_1}.$$

Dividieren wir durch J , so folgt:

$$\frac{J'/J}{J''/J} = \frac{\operatorname{tg} \alpha_2}{\operatorname{tg} \alpha_1}.$$

Der Nenner und der Zähler bedeuten ja in dieser Form nichts anderes als die Lichtschwächung für Lösung und Lösungsmittel und sind nach dem obigen (s. S. 1856) gleich:

$$J'/J = 10^{-\varepsilon p c} \text{ und } J''/J = 10^{-\varepsilon_0 p c}$$

wo ε und ε_0 die dekadischen Lichtabsorptionskonstanten (auch Extinktionskoeffizienten genannt) für die gemessene Wellenlänge λ bedeuten. Daraus folgt:

$$\frac{10^{-\varepsilon p c}}{10^{-\varepsilon_0 p c}} = \frac{\operatorname{tg} \alpha_2}{\operatorname{tg} \alpha_1}$$

oder nach dem logarithmieren:

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{\lg \operatorname{tg} \alpha_2 / \operatorname{tg} \alpha_1}{p c}.$$

Da meistens ein farbloses Lösungsmittel genommen wird, bei dem ε_0 praktisch gleich Null ist, so erhalten wir den Extinktionskoeffizienten ε für die Konzentration c , Schichtdicke p und der Wellenlänge λ der entsprechenden Substanz.

Nimmt man die Konzentration in Molen und p in Zentimetern, so erhalten wir den molaren Extinktionskoeffizienten für die Wellenlänge λ , bei 1 cm Schichtdicke gleich:

$$\varepsilon_\lambda = \frac{\log \operatorname{tg} \alpha_2 - \log \operatorname{tg} \alpha_1}{p c}.$$

Falls die Substanz mit der Temperatur Veränderungen erleidet, so muß noch für konstante Temperatur gesorgt werden und die Extinktion bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden und er erhält dann die Bezeichnung $\varepsilon_{\lambda, t}$. Zum Beispiel die Messung, die bei 20° und 500 m μ ausgeführt ist, hat den Wert für den Extinktionskoeffizienten 60 ergeben. Dies bezeichnet man folgenderweise:

$$\varepsilon_{20^\circ, 500 \text{ m}\mu} = 60.$$

Wie zu ersehen, fallen bei dieser Versuchsmethode alle Konstruktionsfaktoren des Instrumentes aus und die subjektiven Fehler werden auf ein Minimum reduziert. Das ist der große Vorzug dieser Methode vor allen anderen.

5. Versuchsbeispiele.

Zum Schluß dieses Kapitels sei noch ein ausführliches Protokoll der Messung des Extinktionskoeffizienten bei Jodoform CHJ_3 in Benzol beigegeben. Die Messungen wurden im blauen Lichte der Uviolampe $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ ausgeführt. Da wir es hier mit monochromatischem Lichte zu tun haben, so konnte die Spaltbreite groß genug genommen werden. Dadurch erzielt man eine größere Intensität, was die Genauigkeit der Messungen erhöht, ohne dabei in Gefahr zu laufen, Licht anderer Wellenlängen aufzunehmen und die Monochromasie zu verderben. Will man stärkeres Licht haben, so nimmt man die Quarzlampe. Am besten der horizontal brennende Typus mit der (end-on-) Längsstrahlungsrichtung (siehe darüber S. 1698, Teil I). Wenn man mit Lichtquellen, die ein kontinuierliches Licht aussenden, wie z. B. die Punktlichtquelle, arbeitet, so muß man den Spalt so schmal wie möglich nehmen. Der Gang der Versuche ist aus dem Protokoll klar ersichtlich und braucht keiner weiteren Erläuterung.

TABELLE 62.

Lichtabsorptionsmessungen an Jodoform CHJ_3 .

Lösungsmittel: Benzol.

Wellenlänge $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ der Uviolampe.

Konzentration $c = 0.02$ norm. Schichtdicke $p = 5 \text{ cm}$.

I. Erste Stellung		II. Vertauscht	
Lösung links	Lösungsmittel rechts	Lösungsmittel links	Lösung rechts
Ablesungen		Ablesungen	
rechts α'	links β'	rechts α''	links β''
5.8°	356.4°	86.0°	276.4°
5.9°	355.9°	86.4°	275.9°
5.9°	356.0°	86.6°	275.8°
5.9°	355.8°	86.2°	275.7°
5.9°	355.9°	86.0°	275.4°
Mittel 5.9°	356.0°	86.2°	275.8°
	360—356=4.0°		360—275.8—34.2°
$\alpha_1 = \frac{5.9 + 4.0}{2} = 4^\circ 57'.$		$\alpha_2 = \frac{86.2 + 84.2}{2} = 85^\circ 12'.$	

Jetzt folgt die Berechnung der Konstante ε nach der Formel

$$\varepsilon = \frac{\log \operatorname{tg} \alpha_1 - \log \operatorname{tg} \alpha_2}{p \cdot c}$$

$$\log \operatorname{tg} 85^\circ 12' = +1.07586; -\log \operatorname{tg} 4^\circ 57' = +\log \operatorname{cotg} 4^\circ 57' = +1.06244.$$

$$\varepsilon c p = \log \operatorname{tg} \alpha_2 + \log \operatorname{cotg} \alpha_1 = 1.07586 + 1.06244 = 2.13830.$$

In unserem Falle $c = 0.02$ norm., $p = 5$ cm. Und daraus folgt der molare Extinktionskoeffizient für die blaue Linie gleich:

$$\varepsilon_{436} = \frac{2.13830}{5.0 \cdot 0.02} = 21.38.$$

Jetzt entsteht weiter die Frage, ob diese Substanz dem Beerschen Gesetze folgt, d. h. ob die Konstante ε bei verschiedenen Konzentrationen und Schichtdicken unverändert bleibt. In der Tabelle 63 sind ε -Werte für drei verschiedene Konzentrationen angegeben.

TABELLE 63.

Blaue Linie $x = 436$ mg.

Kon- zentration CHJ_3	p	α_2	α_1	ε	Differenz von mittlerem Werte
0.02 norm.	5	85° 12'	4° 57'	21.38	+ 0.03
	2.5	73° 42'	15° 36'	21.76	+ 0.49
0.01 norm.	10	35° 06'	5° 00'	21.25	— 0.10
	5	73° 03'	16° 06'	21.11	— 0.24
	2.5	61° 06'	27° 50'	21.42	+ 0.07
0.005 n.	10	73° 36'	16° 36'	21.13	— 0.22
	5	61° 06'	28° 00'	21.29	— 0.06
	2.5	52° 36'	35° 12'	21.45	— 0.10

Mittel 21.35.

Braucht man aber nicht den Extinktionskoeffizienten ε , sondern die normale Lichtabsorptionskonstante i , so muß man den Modul m der natürlichen Logarithmen heranziehen.

Das Intensitätsverhältnis ist in einem Falle gleich:

$$J/J_p = e^{-i p c} \text{ und im anderen } J/J_p = 10^{-\varepsilon p c},$$

d. h. daß

$$e^{-i p c} = 10^{-\varepsilon p c}$$

ist.

Logarithmieren wir beide Teile, so bekommen wir:

$$-i p c \log e = -\varepsilon p c \log 10.$$

Da $\log 10 = i$ ist, so erhalten wir zum Schluß:

$$i \log e = \varepsilon.$$

Da $\log e$ den Modul $m = 0.4343$ darstellt, so folgt daraus die Beziehung:

$$\varepsilon = 0.4343 i$$

oder

$$i = 2.3 \varepsilon.$$

In unserem Falle würde das heißen, daß

$$i = 2.3 \cdot 21.35$$

ist und daraus erhält man den Wert für die Lichtabsorptionskonstante i für CHJ_3 für $\lambda = 436 m\mu$ gleich:

$$i_{436} = 49.11.$$

Diese Versuche zeigen uns, daß das *Beersche* Gesetz in diesem Falle gültig ist. Die größte Abweichung vom Mittelwert haben wir etwa 2% bekommen. Durchschnittliche Fehler sind unter 1%. In Betracht dessen, daß man es hier mit der dunkelblauen Linie zu tun hatte, wo das Auge schon nicht so empfindlich ist, wie im Gelb und Grün, sind diese Resultate als sehr gut zu bezeichnen. Mit Hilfe dieses molaren Wertes $\varepsilon = 21.35$ können wir für beliebige Schichtdicke und Konzentration die Lichtabschwächung und Lichtabsorption berechnen.

Beispiel I.

Es sei die Lichtabsorption für $c = 0.02 n$ und $p = 5 cm$ zu berechnen. Die Lichtabsorption für $1 cm^2$ Belichtungsfläche ist bekanntlich gleich:

$$A = J [1 - 10^{-\varepsilon p c}].$$

Nehmen wir $J = 100\%$ und stellen die entsprechenden Zahlenwerte für ε , p und c ein, so erhalten wir

$$A = 100 [1 - 0.00733]\% = 99.3\%.$$

Weil $-\varepsilon p c = -21.35 \cdot 0.02 \cdot 5 = -2.135$ ist.

Beispiel II.

Es sei A für $c = 0.005$ n und $p = 2.5$ cm zu berechnen.

$$- \epsilon c p = - 21.35 \cdot 0.005 \cdot 2.5 = - 0.26688,$$

daraus folgt

$$10^{-0.26688} = 0.541.$$

Und daraus folgt weiter:

$$A = 100 [1 - 0.541]\% = 45.9\%.$$

Ist es nötig, die in der ganzen Lösung absorbierte Lichtmenge zu bestimmen, so muß die ganze bestrahlte Oberfläche in Betracht gezogen und die Lichtintensität in Calorien oder Erg bestimmt. Man kann die Intensität auch in Hefnerkerzen bestimmen. Da eine HK $= 22.6 \cdot 10^{-6} \frac{g\text{-cal}}{cm^2\text{-Sek.}}$ oder $900 \frac{\text{Erg}}{cm^2\text{-Sek.}}$, so läßt sich daraus leicht die ganze absorbierte Energie in absolutem Maße bestimmen.

Beispiel III.

Es sei die beim Fall II absorbierte Lichtenergie in absolutem Maße zu bestimmen, falls die Intensität der blauen Linie der in Entfernung von 1 m 1000 Hefnerkerzen beträgt und die zu beleuchtende Oberfläche $100 cm^2$ groß ist. Da eine Meterhefnerkerze die Energie $22.6 \cdot 10^{-6} \frac{g\text{-cal}}{cm^2\text{-Sek.}}$ liefert, so werden 1000 HK in 1'' pro $100 cm^2$ $= 22.6 \cdot 10^{-6} \cdot 10^5 = 2.26 g\text{-cal}$ ergeben. Da aber nach II nur 45.9% davon absorbiert werden, so macht die tatsächlich pro 1'' absorbierte Energie $1.04 g\text{-cal}$ aus.

Diese Rechenbeispiele geben uns aber nicht die Lösung der Frage selbst, nämlich, wie die Energie der Wellenlänge zu bestimmen ist? Hier ist vorausgenommen, daß sie bekannt ist. Und das ist keineswegs eine leichte Aufgabe. Hier kann man auf zweierlei Art verfahren. Entweder zerlegt man das Licht der Lichtquelle spektral und bestimmt die Energie der betreffenden Wellenlänge nach einer weiter unten angeführten Methode oder man filtert das Licht durch ein entsprechendes monochromatisches Filter ab und mißt die gesamte Energie des abfilterten Lichtes. Je nach Umständen, benutzt man die eine oder die andere Methode. Die zweite Methode ist die einfachere und praktischere. Und hat man einmal diese Energie bestimmt, so kann man dann mit Hilfe der Lichtabsorptionskonstanten ϵ oder i die Absorption für beliebige Schichtdicken und Konzentrationen berechnen.

Zum Schluß sei bemerkt, daß es viel leichter ist, die Lichtabsorption nach i als nach ε zu berechnen, aus folgenden Gründen. Hat man die i -Werte, so ist die Absorption gleich:

$$A = 100 [1 - e^{-i p c}].$$

In den photochemischen Tabellen S. 346 der zweiten Auflage der Photochemischen Versuchstechnik des Verfassers vom Jahre 1928 sind die Werte für die Funktion e^{-x} , für verschiedene x schon fertig ausgerechnet, gegeben. Man braucht nur $i p c = x$ zu berechnen und nach dem so erhaltenen Wert von x findet man in den Tabellen den entsprechenden Wert für e^{-x} , d. h. für $e^{-i p c}$.

d) *Die Bestimmung der Lichtabsorptionskonstanten nach der photographischen Methode mit dem Quarzspektrographen.*

Wie es schon bei der Beschreibung des Quarzspektrographen (siehe Kapitel 2, Teil III) erwähnt wurde, kann dieser Apparat auch zur quantitativen Bestimmung der Lichtabsorptionskonstanten bei verschiedenen Wellenlängen mit Erfolg benutzt werden. Der große Vorzug dieser photographischen Methode besteht darin, daß man auf einer Platte die Lichtabsorptionskonstanten für alle Wellenlängen des Spektrums erhält und so einen vollen Überblick über die obwaltenden Lichtabsorptionsverhältnisse bei der zu untersuchenden Substanz bekommt. Der Nachteil dieser Methode liegt in der relativ geringen Genauigkeit dieser Methode im Verhältnis zu den anderen. Die Meßfehler betragen etwa 10 bis 20 %, können bei sehr sorgfältigem Arbeiten unter Umständen auch bis auf 5 % verringert werden. Für viele Zwecke ist auch diese Genauigkeit genügend. Dafür hat diese Methode auch noch einen anderen Vorzug, nämlich, des schnellen Arbeitens und dann ist sie auch noch verbesserungsfähig. Gehen wir jetzt zur kurzen Beschreibung der Methode selbst, die zuerst von *Henri* angegeben wurde, über. Nehmen wir einfachheitshalber an, daß unsere Lichtquelle nur drei Linien des Quecksilberspektrums, nämlich die ultravioletten Linien 366, 313 und 254 $m\mu$ aussendet. Machen wir eine photographische Aufnahme dieser Linien, die vorher das reine Lösungsmittel, das dieselben nicht absorbiert, passiert, bei einer Exposition von t_0 -Sekunden. Dann lassen wir dieses Licht durch das Balyrohr, die eine Lösung von der Schichtdicke d und Konzentration c enthält, durch und machen wieder eine Reihe von Aufnahmen bei den Expositionszeiten t_1 , t_2 und t_3 . Die Reihenfolge der Aufnahmen ist aber so gewählt, daß zwischen zwei Lösungsaufnahmen, immer eine mit reinem Lösungsmittel t_0 liegt, wie es in der Fig. 1177 angegeben ist. Untersuchen wir die Schwärzungen dieser Linien in dem Sinne, daß wir Linienpaare gleicher Schwärzung

aufsuchen. Mögen die Linienpaare, die in der Zeichnung fett angegeben sind, gleiche Schwärzungen besitzen. Was heißt das? Das heißt, daß in beiden Fällen gleiche Lichtsummen gewirkt haben, die gleiche Schwärzungen hervorgerufen haben. Die Schwärzung der photographischen Platten folgt in erster Annäherung der *Schwarzschild'schen* Formel. Das ist ein speziell für photographische Platten korrigiertes *Bunsen-Roscoe-Gesetz*. Diese Formel von *Schwarzschild* lautet:

$$S = k J t^p,$$

wo S die Schwärzung, k eine Konstante, J die einwirkende Intensität, t die Expositionszeit und p die sogenannte *Schwarzschild'sche* Konstante für die photographischen Platten bedeutet. Über die praktische Bestimmung dieser Konstante p siehe Kapitel 6, 2, Teil III.

Lichtmenge	366	313	254	Wellenlänge λ μ
$J_1 t_1$				Exposition $t_1 = 2 \text{ Sek.}$
$J_0 t_0$				" $t_0 = 1 \text{ Sek.}$
$J_2 t_2$				" $t_2 = 4 \text{ Sek.}$
$J_0 t_0$				" $t_0 = 1 \text{ Sek.}$
$J_3 t_3$				" $t_3 = 10 \text{ Sek.}$

Fig. 1177. Die photographische Henrimethode der Bestimmung der Lichtabsorptionskonstanten.

Nehmen wir das erste Linienpaar 366 μ , das eine gleiche Schwärzung bei t_0 und t_1 ergibt. Das heißt, daß

$$J_0 t_0^p = J_1 t_1^p. \quad (1)$$

ist, wo J_0 die Intensität des Lichtes, das das reine Lösungsmittel, und J_1 bzw. J_2, J_3 die Lösung, d. h. das durch die Absorption abgeschwächt ist, passiert hat. Laut dem *Beerschen* Lichtabsorptionsgesetz muß folgende Beziehung zwischen beiden Intensitäten bestehen (siehe darüber S. 1856, Kapitel 6):

$$J_1 = J_0^{-i d c} \quad (2),$$

wo i die gesuchte Lichtabsorptionskonstante für die Wellenlänge 366 μ , d die Schichtdicke im Balyrohr in Zentimetern und c die Konzentration der zu untersuchenden Substanz in Mol. bedeuten.

Stellen wir diesen Wert von J_1 in die obere Gl. (1), so erhalten wir:

$$J_0 t_0^p = t_1^p J_0 e^{-i d c};$$

daraus folgt nach dem Umformen und Eliminierung gleicher Größen J_0

$$\frac{t_0^p}{t_1^p} = e^{-i d c}$$

oder:

$$e^{+i d c} = \left(\frac{t_1}{t_0} \right)^p \dots \dots \dots (3).$$

Nach dem Logarithmieren erhalten wir die einfache Beziehung:

$$i = \frac{p \ln t_1/t_0}{d c} \dots \dots \dots (4),$$

die uns gestattet, sehr leicht aus dem Verhältnis der Expositionszeiten die molare Lichtabsorptionskonstante i zu bestimmen. Hier sind die log. naturalis genommen worden. Logarithmiert man aber mit den gewöhnlichen dekadischen, so müssen wir noch mit dem Modul multiplizieren, d. h. die Formel wird folgendes Aussehen haben:

$$i c d \log e = p \log t_1/t_0$$

oder

$$0.4343 i = \frac{p \log t_1/t_0}{d c} \dots \dots \dots (5).$$

Zur Erleichterung des Verständnisses sei ein Zahlenbeispiel (s. Fig. 1177) angegeben.

Nehmen wir $d = 1 \text{ cm}$; $c = 1 \text{ Mol}$. Die *Schwarzschild'sche* Konstante p ist für die meisten Platten gleich 0.9.

Für die Wellenlänge $366 \text{ m}\mu$ sei die Expositionszeit $t_1 = 2''$.

„ „ „ 313 „ „ „ „ „ $t_2 = 10''$.

„ „ „ 254 „ „ „ „ „ $t_3 = 4''$.

Für das reine Lösungsmittel sei die Expositionszeit $t_0 = 1''$.

Das heißt, daß für die von Lösung abgeschwächte Wellenlänge $366 \text{ m}\mu$ die Gleichheit der Schwärzungen mit einem durch Absorption nicht abgeschwächtem Lichte von Expositionszeit $t_0 = 1''$ bei der Exposition von $2''$ eintritt. Für $313 \text{ m}\mu$ bei $10''$, d. h. daß die Absorption bedeutend größer ist. Für $254 \text{ m}\mu$ bei $4''$, d. h. daß die Absorption zwischen den vorherigen Werten liegt.

Berechnen wir zuerst den i -Wert für die Wellenlänge 366 $m\mu$. Stellen wir in die Formel (5) die entsprechenden Werte, so erhalten wir:

$$0.4343 i = \frac{0.9 \log 2}{1.1}$$

oder

$$i = 0.62.$$

Für die Wellenlänge 313 $m\mu$ erhalten wir auf dieselbe Weise:

$$0.4343 i = \frac{0.9 \log 10}{1.1}$$

oder

$$i = 2.07.$$

Und für die Wellenlänge 254 $m\mu$:

$$0.4343 i = 0.9 \log 4$$

oder

$$i = 1.24.$$

Somit haben wir für die Molare i -Werte der verschiedenen Wellenlängen folgende Werte erhalten:

$$i_{366} = 0.62$$

$$i_{313} = 2.07$$

$$i_{254} = 1.24$$

Wenn wir aber nicht die normale Konstante wünschen, sondern die dekadische, oder wie man sie gewöhnlich bezeichnet, den Extinktionskoeffizienten ϵ , so fällt bei der Formel (5) nur der Modul 0.4343 weg, d. h. die Formel (5) wird folgendes Aussehen haben:

$$\epsilon = \frac{p \log t_1/t_0}{c d}$$

und die ϵ -Werte lassen sich entsprechend zu

$$\epsilon_{366} = 0.27$$

$$\epsilon_{313} = 0.90$$

$$\epsilon_{254} = 0.54$$

berechnen.

Man zeichnet die gefundenen Werte von i oder ϵ auf ein Diagramm, wie es in der Fig. 1178 abgebildet ist, und bekommt die Lichtabsorptionskonstantenkurve als Funktion von der Wellenlänge und man kann die zwischen den gemessenen Wellenlängen liegenden Werte durch Interpolation leicht bestimmen. Selbst-

verständlich wird so eine Kurve nicht aus einer Messungsreihe, sondern aus mehreren bei verschiedenen Konzentrationen und Schichtdicken ausgeführten, aus denen dann die Mittelwerte für i gewonnen werden, zusammengestellt. Aus dieser Beschreibung ist sofort zu ersehen, wo die Hauptfehlerquellen bei dieser Methode liegen. Erstens, in der Inkonzanz der Lichtquelle. Je mehr die Lichtintensität den zeitlichen Schwankungen unterworfen ist, desto größere Schwankungen bekommt man auch bei den i -Werten. Metallbogenlicht gibt zwar ein sehr linienreiches Spektrum, aber brennt ziemlich inkonstant. Deshalb ist bei dieser Methode die Quarzlampe vorzuziehen, da sie genügend konstant brennt und auch ein genügend linienreiches Spektrum gibt, wie es aus der Tabelle 59, S. 1829, zu ersehen ist. Die Zweite Fehlerquelle ist die subjektive Einschätzung der Schwärzungsgleichheit. Schwärzungen

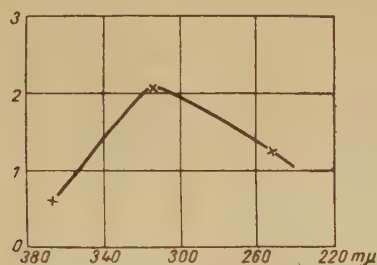


Fig. 1178.

bei derart feinen Linien zu vergleichen, ist keineswegs eine leichte Sache. Man verfährt am besten auf die Weise, daß man in einem Karton einen schmalen Spalt, der gerade die beiden in Fig. 1177 gestrichelten Linien umfaßt, d. h. die Höhe der beiden Spektra besitzt, und auch ihre Linienbreiten ausschneidet und betrachtet durch ihn die beiden Linien mit starker Lupe; das ganze Spektrum wird auf diese Weise durchsucht und man notiert sich die Linien der gleichen Schwärzung. Nach einer bestimmten Übung geht diese Operation ziemlich rasch vor sich, obgleich sie auch ziemlich ermüdend ist. Die photographische Platte wird auf den Beleuchtungskasten (s. S. 1832, Fig. 1156) gelegt. Die scharfe Einhaltung der kurzen Expositionszeiten geht mit Hilfe eines photographischen Verschlusses sehr gut vor sich. Man kann auch mit dem Metronom die Zeiten ziemlich genau abmessen. Die Hauptfehlerquelle dieser Methode liegt aber in der photographischen Platte selbst. Wäre die Platte ideal, d. h. wenn die Schwärzungen bei allen Intensitäten und Expositionszeiten demselben Gesetze folgten, so wäre auch diese Methode ideal. Das ist aber leider nicht der Fall. Es ist

bekannt, daß die Platte Solarisationserscheinungen und Unregelmäßigkeiten allerlei Art gibt und daß die *Schwarzschild'sche* Formel nur eine Annäherungsformel ist, die bei jeder Plattensorte für sehr begrenzte Intensitäts- und Zeitintervalle ihre annähernde Gültigkeit besitzt. Da aber die Spektrallinien in ihren Intensitäten sehr stark variieren, zu derselben Zeit können einige im Solarisationsgebiet, die anderen sehr schwachen im Unterexpositionsgebiet sich befinden; außerdem sind die Linien verschiedener Breite und Struktur, so daß es klar sein muß, daß bei verschiedenen Linien die Genauigkeit der Schwärzungsbestimmung eine ganz verschiedene sein muß und dieser Umstand verursacht auch die größten Fehler. Je mehr Messungsreihen man bei verschiedensten Kombinationen von Konzentration und Schichtdicken macht, um so mehr schwächt man alle diese Fehler ab. Selbstverständlich darf die Platte keinen Schleier geben, denn das würde die Fehler nur verstärken. Wenn man die Spalthöhe beim Spektrographen auf etwa 1 mm einstellt, und die Spektren dicht aneinander legt, so kann man leicht über 50 Spektren auf einer Platte erhalten. Man kann in diese Henri-methode auch manche Vereinfachungen einführen. So brauchen wir z. B. nicht unbedingt die Expositionszeiten variieren, sondern können dieselben konstant halten und die Schichtdicken in dem Balyrohr ändern. Dazu muß man nur die Lichtintensität der Standardspektren auf bekannte Weise quantitativ abschwächen. Das können wir entweder mittels der Drahtnetze oder der Graukeile erreichen (siehe darüber Kapitel 7, Teil II). Auf die *Moiré*-erscheinung ist zu achten. Die ersten sind vorzuziehen, weil sie für alle Wellenlängen denselben Abschwächungskoeffizienten besitzen, die Graukeile dagegen ergeben diesen Effekt nur in begrenzten Wellengebiet, außerhalb dessen beginnt die Selektivabsorption ihren schädlichen Einfluß auszuüben. Erläutern wir diese Methode an einem Beispiel. Nehmen wir einfachheitshalber für unsere Betrachtungen nur die Linie 366 m μ und machen eine Aufnahme bei der Expositionszeit von t_0'' durch die Lösung des Körpers, deren i -Werte wir bestimmen wollen; wir bekommen dann eine Lichtabschwächung, die durch die Formel:

$$J_1 = J_0 e^{-i \cdot t_0''}$$

wiedergegeben wird. Jetzt machen wir eine zweite Aufnahme durch das reine Lösungsmittel, aber stellen vorher in den Strahlengang ein Drahtnetz oder Graukeil ein, der den Absorptionskoeffizienten a besitzt. Die Expositionszeit ist dieselbe wie t_0'' . Die Lichtabschwächung wird dann durch die Formel

$$J_2 = J_0 e^{-a}$$

wiedergegeben.

Sind nun die Schwärzungen in beiden Fällen gleich, d. h. $J_1 t_0 = J_2 t_0$, so muß auch $J_1 = J_2$ sein, weil hier die Expositionszeiten die gleichen sind. Daraus folgt wiederum:

$$J_0 e^{-i c d} = J_0 e^{-a}:$$

oder

$$a = i c d$$

oder

$$i = \frac{a}{c d}.$$

Man nimmt auf die Platte abwechselnd zwei Reihen der Spektren auf, eine mit dem Drahtnetz oder Graukeil, also mit der konstanten Lichtabschwächung, die wir als Standardspektrum bezeichnen können, und die andere Reihe stellt Spektren bei verschiedenen Schichtdicken $d_1, d_2, d_3 \dots$ usw. dar. Mit Hilfe des *Plotnikowschen* Kippstativs läßt sich das sehr leicht ausführen (siehe darüber S. 1827, Fig. 1153). Man sucht sich auf dieselbe Weise die Linienpaare der gleichen Schwärzungen auf, notiert ihre Schichtdicken und rechnet nach der obigen Formel dann die i -Werte aus. Dann wiederholt man die Versuchsreihe bei anderen Konzentrationen und auf diese Weise bekommt man nicht nur die i -Werte bei verschiedenen Dicken, sondern auch Konzentrationen und kontrolliert auf diese Weise zugleich auch die Gültigkeit des *Beerschen* Gesetzes, d. h. die Unabhängigkeit der i -Werte von der Konzentration. Wenn es einmal gelingt, einen Apparat zu konstruieren, in dem man bei einer Exposition alle Spektren auf der Platte zugleich bekommen könnte, dann wird die Genauigkeit der Messung bedeutend erhöht werden, denn dadurch würden alle Fehler, die durch Variation der Intensitäten der Lichtquelle mit der Zeit und der Ungenauigkeiten in der Einstellung der Expositionszeiten verursacht werden, abfallen und es blieben nur die Fehler, die in den mangelhaften Eigenschaften der photographischen Platte liegen, übrig. Da aber auch in dieser Richtung d. h. an Verbesserung der Platteneigenschaften sehr intensiv gearbeitet wird, und man bestrebt ist, auch einen internationalen Standardtypus herzustellen, so ist anzunehmen, daß mit der Zeit auch bei dieser Methode die notwendige Genauigkeit (höchstens 1% Fehler) erreicht wird; dann wird sich diese Methode auch einer allgemeinen Anerkennung und Verbreitung erfreuen.

6. Colorimetrie.

a) Allgemeines.

Die Colorimetrie verfolgt den Zweck, die Konzentrationen farbiger Lösungen durch den Vergleich ihrer Farbintensitäten zu

bestimmen. Diese Methode ist besonders da geeignet, wo die chemischen Methoden, wie es z. B. bei den organischen Farbstoffen der Fall ist, zu umständlich sind. Es hätte wenig Zweck gehabt, diese in der Fabrikpraxis so gut bekannte Methode hier nochmals zu beschreiben, wenn nicht manche Colorimetertypen noch für eine Reihe anderer Messungen verwendet werden könnten, die noch wenig bekannt und verbreitet sind. Auch auf manche Beschränkungen bei der Anwendung der Colorimeter als Konzentrationsfarbmesser sei hier hingewiesen, weil auch in der Biologie die Colorimeter für solche Zwecke Verwendung finden könnten. Unserem Leitgedanken treu folgend, möglichst wenig Apparatur in Instituten anzuhäufen und nur die mit möglichst universellerem Charakter zu benutzen, wollen wir hier nur einen Typus der Colorimeter beschreiben, nämlich, den Polarisationscolorimeter von *Krüss* (Hamburg).

Beginnen wir mit der Bestimmung der Grenzen des guten Funktionieren eines Colorimeters bei den Konzentrationsmessungen. Hier wird manches außer acht gelassen, was dann oft zu falschen Schlußfolgerungen führt.

Das Prinzip der Colorimetrie besteht bekanntlich darin, daß man in zwei Zylindern die gefärbten Flüssigkeiten von den Konzentrationen c_1 (bekannten) und c_2 (unbekannten) hat und durch Variierung der Schichtdicke bei einer der Lösungen eine gleiche Helligkeit in beiden Röhren erzwingt. Falls die gleiche Helligkeit bei den Schichtdicken p_1 und p_2 erreicht wird, so wird angenommen, daß die folgende Beziehung besteht:

$$p_1 c_1 = p_2 c_2,$$

woraus sich die unbekannte Konzentration c_2 leicht nach der Formel

$$c_2 = c_1 \frac{p_1}{p_2}$$

berechnen läßt.

Nun fragt es sich, ob diese Formel immer, d. h. bei allen Konzentrationen und bei allen Wellenlängen ihre Gültigkeit besitzt oder nicht, und wenn nicht, wo sind die Grenzen ihrer Gültigkeit?

Versuchen wir jetzt auf diese Fragen eine Antwort zu geben.

Nehmen wir einfachheitshalber an, daß von einer zu messenden Lösung monochromatisches Licht von der Wellenlänge λ_1 absorbiert wird und ihr Absorptionskoeffizient i_1 ist. Die Lösung erscheint dann, beim Belichten mit weißem Lichte, in der komplementären Farbe der Wellenlänge λ gefärbt und um so stärker, je stärker die Absorption ist. Die Intensität des Gesamtlichtes wird aber um so stärker, je mehr von der ersten Wellenlänge λ_1 durch-

gelassen wird. Da bei den übrigen nicht absorbierten Wellen die Intensitäten unverändert bleiben, so spielen sie bei Helligkeitsveränderungen keine Rolle, weil sie beim Vergleich sich eliminieren und entscheidend wirkt nur das von der absorbierenden Wellenlänge λ_1 durchgelassene Licht J_p . Im ersten Rohre J_{p_1} ist gleich

$$J_{p_1} = J \cdot 10^{-\varepsilon p_1 c_1} \text{ oder } J_{p_1} = J \cdot e^{-i p_1 c_1}$$

und in dem zweiten

$$J_{p_2} = J \cdot 10^{-\varepsilon p_2 c_2} \text{ oder } J_{p_2} = J e^{-i p_2 c_2}.$$

Variieren wir die Schichtdicken so lange, bis die durchgelassenen Intensitäten $J_{p_1} = J_{p_2}$ gleich werden, dann folgt, daß auch

$$10^{-\varepsilon p_1 c_1} = 10^{-\varepsilon p_2 c_2} \text{ oder } e^{-i p_1 c_1} = e^{-i p_2 c_2}$$

oder

$$i p_1 c_1 = i p_2 c_2 \text{ oder } \varepsilon p_1 c_1 = \varepsilon p_2 c_2$$

gleich sein müssen.

In den letzten Gleichungen fällt i oder ε die spezifische Charakteristik der absorbierenden Wellenlänge fort und wir erhalten demnächst

$$p_1 c_1 = p_2 c_2$$

oder unsere alte Gleichung für die unbekannte Konzentration c_2

$$c_2 = c_1 p_1 / p_2.$$

Aus dieser Ableitung sind sofort folgende Schlüsse zu ziehen, daß erstens diese einfache Beziehung nur dann gültig sein kann, wenn das Beersche Gesetz streng gültig, d. h. die Absorptionskonstante i (oder ε) mit der Konzentrationvariiierung unveränderlich bleibt. Bei Salzen stimmt es auch meistens bei mittleren Verdünnungen; bei sehr starken und sehr geringen Konzentrationen ist diese Gültigkeit schon seltener. Bei organischen Farbstoffen und besonders, wenn sie mit anderen Körpern gemischt werden, stimmt das Beersche Gesetz meistens nicht und deshalb müssen derartige Messungen zu falschen Schlüssen bringen.

Aus der obigen Ableitung folgt weiter, daß diese Formel nur dann einen Sinn haben kann, wenn keine volle Absorption eingetreten ist. Ist das der Fall, d. h. daß das Licht schon in sehr dünner Schicht unten beim Eintritt in das Flüssigkeitsgefäß absorbiert wird, so verliert die Schichtdickenvariiierung jeden Sinn, weil dadurch keine Änderung in der Durchlässigkeit, d. h. auch in der Helligkeit, erzielt wird; d. h., daß wenn $J p_1 = 0$, weil $-i p c$ der ∞ zustrebt, die Gleichung

$$p_1 c_1 = p_2 c_2$$

ihren reellen Sinn verliert.

Die Farbstoffe besitzen wiederum meistens eine sehr starke Absorption und deshalb kann diese Methode nur bei sehr geringen Konzentrationen unter Vorbehalt, wie gesagt, daß das *Beersche* Gesetz gilt, angewandt werden. Wir haben den einfachsten, aber praktisch auch unmöglichsten Fall genommen, daß nur eine Wellenlänge absorbiert wird. Bekanntlich sind die Absorptionsstreifen immer sehr breit, d. h. absorbiert wird eine große Anzahl von Linien. Da aber der Absorptionsfaktor i hier ausfällt, also beim Schlußakt der Einstellung auf gleiche Helligkeit keine Rolle spielt, so ändert sich an der Sache nichts und die Formeln

$$p_1 c_1 = p_2 c_2 \text{ und } c_2 = c_1 p_1 / p_2$$

gelten auch in diesem Falle, natürlich unter der Bedingung, daß keine von den Wellen vollständig absorbiert wird und für alle Wellen das *Beersche*¹⁾ Gesetz gilt. Nicht Beachtung dieser Bedingungen muß selbstverständlich zu falschen Resultaten führen.

Nach diesen kurzen Einleitungsworten gehen wir zur Beschreibung des Polarisationscolorimeters von *Krüss* und seiner verschiedenen Anwendungen über.

b) *Polarisationscolorimeter von Krüss.*

1. Seine Konstruktion.

Bei diesem Apparat, ähnlich wie bei dem Spektralphotometer, werden die beiden Lichtstrahlen in zwei senkrecht zueinander polarisierte Lichtbündel verwandelt und durch ein zweites Okularnicol beobachtet. Durch Drehen dieses Nicols werden die beiden Felder auf gleiche Helligkeit eingestellt und auf ähnliche Weise die Winkelablesungen nach der Vertauschmethode vorgenommen. In der Fig. 1179 ist die schematische Zeichnung und in der Fig. 1180 der Apparat selbst wiedergegeben. Das Licht einer Lichtquelle (gewöhnliche elektrische Lampe von etwa 30 Kerzen, die in ein Gehäuse eingebaut ist) fällt auf die mattierte Milchglasscheibe *C* und das diffuse weiße Licht geht durch die beiden Zylinder *A* und *B*, die die zu vergleichenden gefärbten Flüssigkeiten enthalten und in den beiden die Schichtdicke durch Abfließen der Flüssigkeit geändert werden kann.

Zur Beleuchtung kann man auch die *Wrattensche* Dunkelzimmerlampe kleinerer Form verwenden (siehe darüber Seite 1831, Fig. 1155). Nur muß man eine stärkere Lampe nehmen und die äußere Filterscheibe ganz weglassen oder durch eine Mattscheibe eventuell Seidenpaspapiervorlage ersetzen.

¹⁾ Eine Zusammenstellung der Lichtabsorptionskonstanten verschiedener Körper samt Literaturangaben findet der Leser in den „Photochemischen Tabellen“ der zweiten Auflage der „Photochemischen Versuchstechnik“ des Verfassers. Leipzig 1928.

Statt matter Glasscheibe kann man auch weißes Papier oder Gipsplatte verwenden. Nur Spiegel dürfen nicht genommen werden, weil sie das reflektierte Licht teilweise polarisieren und so die Meßresultate verzerren würden. *E* ist ein Kalkspatprisma, *D* ein Doppelkalkspatprisma (das sogenannte *Glance* Luftprisma) und *N* das drehbare Okularnicol, das mit einem Teilkreis versehen ist, an dem man die Winkel ablesen kann. Nach dem Okularnicol,

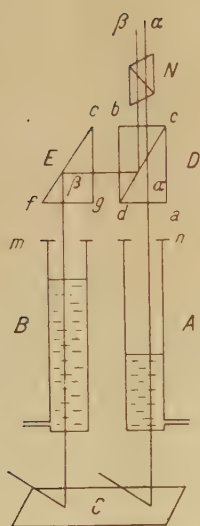


Fig. 1179.

Schematische Zeichnung des *Krüss*-schen Polarisationscolorimeters.

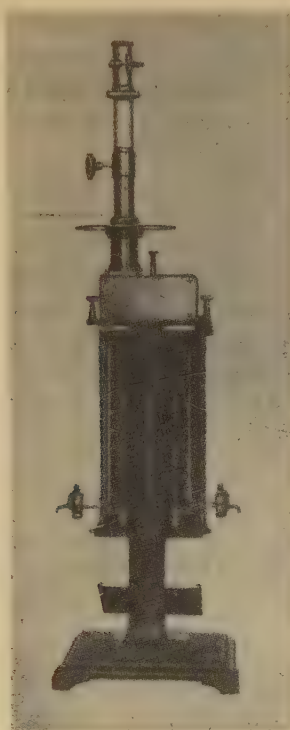


Fig. 1180.

Polarisationscolorimeter von *Krüss*.

zur schärferen Einstellung der beiden Felder, befindet sich die Okularlinse. Den Gang der Lichtstrahlen können wir nach der Fig. 1179 verfolgen. Der Lichtstrahl, der den Zylinder *A* passiert hat, erleidet in *D* eine Polarisation, wobei der ordentliche Strahl an der Schnittfläche *dc* reflektiert wird und der außerordentliche α tritt in das Nicol *N* ein und wird vom Auge als ein kleines helles rechtwinkliges Feld wahrgenommen (falls *N* auf 45° eingestellt ist). Der Lichtstrahl von dem Zylinder *B* tritt in das Prisma *E* ein. Der außerordentliche Strahl geht durch und der ordentliche wird

zuerst von der Fläche *fe* und dann von der Fläche *dc* reflektiert und geht durch das Nicol *N* als Strahl β durch und erscheint dem Auge ebenfalls als ein helles rechteckiges Feld. Die beiden beleuchteten Flächen liegen dicht nebeneinander und sind rechtwinklig zueinander polarisiert, so daß bei der 0°-Stellung des Nicols *N* die eine Fläche ganz dunkel ausgelöscht erscheint und die andere ganz hell und bei 90°-Stellung tritt das Umgekehrte ein. Bei 45° müßten die beiden Felder gleich hell erscheinen, falls die Optik des Instrumentes fehlerlos wäre.

Auch hier ist am besten mit der Vertauschmethode zu arbeiten, wie es bei dem Spektralphotometer beschrieben ist. Die Beziehung zwischen dem Ablesungswinkel und Konzentrationen und Schichtdicken ist

$$\frac{c_1 p_1}{c_2 p_2} = k \operatorname{tg}^2 \alpha.$$

Man kann auch diese direkte Formel anwenden, falls wir den Korrektionsfaktor des Instrumentes *k* bestimmen. Dies können wir auf die Weise erreichen, daß wir das Nicol auf 45° einstellen, gleiche Konzentrationen nehmen und nur die Schichtdicken ändern; dann erhalten wir den Faktor *k* gleich

$$k = \frac{p_1}{p_2}.$$

Wenden wir aber die Vertauschmethode an, so erhalten wir nach analogen Umformungen, die wir im vorigen Kapitel durchgeführt haben, folgende Beziehung:

$$c_1 = c_2 \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_2},$$

oder falls die Schichtdicken gleich genommen werden:

$$c_1 = c_2 \frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_2}.$$

Die Einstellung auf die gleiche Helligkeit bei dem soeben beschriebenen Polarisationscolorimeter kann auf folgende Weise noch genauer gemacht werden. Mit Hilfe am Apparate angebrachten Knopfes kann das Prisma seitlich ein wenig so verschoben werden, daß die beiden Strahlen miteinander in Deckung gebracht werden. Da sie beide entgegengesetzt polarisiert sind, so bekommen wir ein natürliches Licht. Falls in beiden Zylindern verschieden konzentrierte Lösungen sich befinden, so wird durch Ablassen der stärker konzentrierten eine gleiche Helligkeit erzielt und man arbeitet so, wie mit einem einfachen Colorimeter ohne Polari-

sationsoptik. Sind aber die beiden Intensitäten nicht gleich, so ist das Strahlenbündel nur teilweise polarisiert und diese Polarisation kann man mit Hilfe einer doppelten Quarzplatte, die in den Strahlengang eingeschoben wird, die dem Apparat beigelegt wird und die 3.75 mm dick ist und aus einer rechts- und einer linksdrehenden Quarzplatte besteht, die Genauigkeit erhöhen.

Die Polarisationssebene wird in beiden Hälften der Platte in entgegengesetzter Richtung gedreht und für verschiedene Farben in verschiedenem Maße. Bei jeder Stellung des Nicols wird deshalb nur eine Farbe ausgelöscht und die Fläche erscheint in komplementären Farben. Jede Hälfte ist wieder verschieden gefärbt und bei der Drehung des Nicols erhalten wir ein schönes Farbenspiel. Sind die beiden Strahlen gleich, so tritt kein Farbenspiel ein. Da das Auge für solchen Farbenwechsel viel empfindlicher ist als für Unterschiede der Helligkeit ein und derselben Farbe, so ist diese Methode auch genauer.

2. Bestimmung der Schwarzschild'schen Konstante der Schwärzung der photographischen Platten, der Durchlässigkeit der Lichtpaspapiere, Graufilter, Drahtnetze usw.

Für manche Zwecke wird eine gleichmäßige Abschwächung des Lichtes mit dünnem Lichtpaspapier erwirkt. Es ist selbstverständlich, daß das Papier keine merkbare selektive Färbung zeigen darf, d. h. praktisch wenigstens alle sichtbaren Farben gleichmäßig abschwächen, keine Inhomogenität zeigen, d. h. die gleiche Schichtdicke haben und keine Löcher oder undurchlässige Fremdkörper enthalten darf. Diese gleichmäßige Durchlässigkeit erstreckt sich bis zu den Wellen im Ultraviolett, wo schon die selektive Lichtabsorption beginnt. In diesem Gebiete wird die Durchlässigkeit schon von der Größe der Absorptionskonstanten und ihrer Änderung mit der Wellenlänge abhängen. Dasselbe gilt auch für die ultraroten Strahlen. Mit anderen Worten, eine gleichmäßige, von der Wellenlänge unabhängige Lichtabschwächung, die nur durch die Lichtzerstreuung verursacht wird, liegt zwischen diesen beiden Gebieten der selektiven Absorption. Für die Praxis genügt es meistens, wenn diese Gleichmäßigkeit sich nur auf das sichtbare Licht erstreckt. Dies eben Gesagte gilt nicht nur für Papier, sondern auch für „Mattglasscheiben, Milchglas und andere trübe Medien, für Graufilter, Schwärzung der photographischen Platten. Nur bei Abschwächung durch Drahtnetze ist eine volle Unabhängigkeit von der Wellenlänge der Lichtabschwächung konstatiert worden (siehe darüber Seite 1817). Die Methode der Bestimmung des Abschwächungskoeffizienten (man kann auch sagen,

des Transparenzkoeffizienten) bleibt immer dieselbe. Deshalb genügt es hier, sie an zwei Beispielen zu illustrieren. Einmal an der Bestimmung des Lichtabschwächungskoeffizienten beim Lichtpauuspapier und ein andermal bei der Bestimmung der *Schwarzwildschen* Konstante aus der Messung der Schwärzung der photographischen Platten.

Aber damit ist die Anwendungsmöglichkeit dieses Colorimeters noch bei weitem nicht erschöpft. Man kann mit seiner Hilfe auch Fluoreszenzlicht messen und mittels des Fluoreszenzlichtes wiederum die Lichtabsorptionskonstanten, auch im Ultraviolett bestimmen, mit anderen Worten, man kann den Colorimeter in ein Fluorometer verwandeln. Dazu muß natürlich etwas an seiner Konstruktion geändert werden. Diese Änderungen kann man aber ohne Schwierigkeiten mit Laboratoriumshilfsmitteln durchführen, weil dabei der obere optische Teil unverändert bleibt. Dieser Anwendungsmöglichkeit ist weiter unten ein besonderes Kapitel gewidmet. Nach diesen einleitenden Worten gehen wir zur Beschreibung der Bestimmung der Transparenz des Lichtpauuspapiers über.

3. Die Bestimmung der Transparenz des Lichtpauuspapiers nach der Vertauschmethode.

Um die Lichtabschwächung, die von mehreren Papierstreifen verursacht wird, bestimmen zu können, muß die Abschwächungskonstante für einen Streifen zuerst ausgemessen werden. Zu diesem Zwecke spannt man über $m - n$ (s. Fig. 1179) zwei bis drei Papierstreifen, damit die Reflexion und Diffusionsverhältnisse in beiden Strahlengängen dieselben sind und dann legt man unter einer Öffnung noch eine oder mehrere Papierschichten und bestimmt die Winkel α_1 und α_2 nach der Vertauschmethode. (Vgl. Tabelle 62, S. 1871.) Man kann auch so verfahren, daß man an beiden Öffnungen mehrere Streifen legt, nur daß ihre Zahl verschieden ist. Man mißt dann die Lichtabschwächung für die Differenz der Streifen.

Nach dem Durchgange durch eine Schicht Seidenpapier beträgt die gesamte Lichtstärke I den Bruchteil $10^{-\epsilon}$ der auffallenden Lichtstärke I_0 . Bei Anwendung von p Schichten ist

$$I = I_0 10^{-\epsilon p}.$$

Die Konstante ϵ berechnet man dann nach der Formel

$$\epsilon = \frac{\log \operatorname{tg} \alpha_2 - \log \operatorname{tg} \alpha_1}{p}.$$

Zur Erläuterung der Methode sei hier in der Tabelle 64 ein Zahlenbeispiel angegeben:

TABELLE 64.

Anzahl der Schichten	Differenz p	Winkel		ε
		α_2	α_1 (vertauscht)	
4 — 2 = 2		54·0°	40·0°	0·107
5 — 2 = 3		57·8°	36·5°	0·110
4 — 3 = 1		46·3°	40·0°	0·096
5 — 3 = 2		54·8°	39·5°	0·117
6 — 3 = 3		57·6°	36·6°	0·108
7 — 3 = 4		60·5°	33·0°	0·108
8 — 3 = 5		62·5°	27·5°	0·113
7 — 4 = 3		57·5°	37·0°	0·106
8 — 4 = 4		59·3°	32·8°	0·104
9 — 4 = 5		62·8°	28·7°	0·110
				Mittel 0·108

Nimmt man $I_0 = 100\%$, so erhält man das Resultat, daß unser Papier beim Einschalten einer Schicht 78%, dreier Schichten 47% und sechs Schichten 22% des auffallenden Lichtes durchläßt. Wie gesagt, ist diese Rechnung unter der Bedingung gemacht worden, daß das Papier keine selektive Absorption besitzt, d. h. daß alle Wellen denselben Wert der Konstante haben. Einwandfreier wäre es für jede in Betracht kommende Wellenlänge, die Konstante ε zu bestimmen. Das kann man auf die Weise erreichen, daß man zur Belichtung der Platte nicht das weiße Licht, sondern das monochromatische Licht, das bei den Versuchen in Betracht kommt, benutzt.

Die Ableitung der oben angeführten Formel für Berechnung von ε ist dieselbe, wie es bei dem Spektralphotometer der Fall war, deshalb kann sie hier ausfallen.

Auch in diesem Falle waren, wie üblich, fünf Ablesungen nach rechts und fünf Ablesungen nach links gemacht und die in der Tabelle 56 angegebenen Werte von α_2 und α_1 bilden die Mittelwerte von den fünf einzelnen Ablesungen.

4. Die Bestimmung der Schwarzschild-Konstante mit Hilfe der Vertauschmethode mit dem Colorimeter.

Als Spezialfall des allgemeinen photochemischen Absorptionsgesetzes von *Grotthus-van't Hoff* ergibt sich das bekannte *Bunsen-Roscoesche* Lichtsummengesetz $E = k J t$, wo E der photochemische Effekt, J die einwirkende Intensität und t die Zeit

der Einwirkung, K den Proportionalitätsfaktor bedeuten¹⁾. Die Schwärzung der photographischen Platte, falls sie ideal wäre, müßte auch diesem Gesetze gehorchen. Da sie aber bei weitem nicht ideal ist und eine komplizierte gekrümmte Kurve von S-Form ergibt und nur im Intervall zwischen den beiden Biegungen der Unter- und Überexposition einigermaßen eine Gerade darstellt, so war es zu erwarten, daß sie hier wenigstens annähernd dem Bunsen-Roscoe-Gesetze folgen wird. Tatsächlich, wie *Schwarzschild* gezeigt hat, folgt sie hier der Formel

$$S = K J t^p,$$

wo S die Schwärzung bedeutet und die Potenz p als die *Schwarz-wildsche* Schwärzungskonstante der photographischen Platte bezeichnet wird. Wenn man zwei Schwärzungen vergleichen will und daraus über die einwirkenden Intensitäten einen richtigen Einblick haben will, so muß man die p -Konstante kennen und sie in Rechnung ziehen. Dieselbe kann wiederum nach der Vertauschmethode mit dem Krüsscolorimeter bestimmt werden. Dem Leser muß schon von vornherein klar sein, daß man hier ebenso verfahren muß wie bei den Papiermessungen, die im vorigen Kapitel beschrieben sind; nur daß statt Papier die verschiedenen geschwärzten Platten eingestellt werden müssen. Die Berechnungsmethode ist ebenfalls dieselbe. Das Verhältnis der Schwärzungen zweier verschiedener Expositionen t_1 und t_2 sind dem Tangensverhältnis der beiden Winkel α_2 und α_1 (vertauschte Stellung) gleich; d. h.

$$\frac{k J t_1^p}{k J t_2^p} = \frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_2};$$

daraus folgt weiter

$$\left(\frac{t_1}{t_2} \right)^p = \frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_2}$$

oder

$$p = \frac{\log \operatorname{tg} \alpha_2 - \log \operatorname{tg} \alpha_1}{\log t_1/t_2}.$$

Man stellt sich eine Reihe von Schwärzungen bei verschiedenen Expositionszeiten her und macht eine Reihe von Messungen mit verschiedenen Kombinationen der Schwärzungen.

Zur Erläuterung sei in der Tabelle 65 ein Versuchsbeispiel angeführt.

¹⁾ Über die Ableitung dieses Spezialgesetzes, siehe die „Photochemie für Mediziner“ des Verfassers. Leipzig 1928.

TABELLE 65.

Die Schwarzschild'sche Konstante für die Wrattensorten.

Kombination der Expositionen	α_1	α_2 (Vertauscht)	P-Werte
1 u. 2''	40° 54'	58° 06'	0.89
1 u. 4''	20° 00'	62° 06'	0.87
1 u. 5''	26° 54'	64° 42'	0.89
2 u. 4''	38° 42'	56° 30'	0.89
2 u. 20''	22° 06'	70° 12'	0.84
4 u. 8''	38° 48'	55° 54'	0.88
4 u. 20''	27° 00'	65° 00'	0.88
5 u. 15''	34° 54'	62° 06'	0.88
5 u. 20''	30° 00'	71° 30'	0.94
8 u. 20''	17° 42'	60° 00'	0.88
			Mittel 0.87

α_1 und α_2 sind Mittelwerte von je fünf Ablesungen nach rechts und links.



Fig. 1181a und b.

Zum Schlusse seien noch einige Worte zur Herstellung dieser verschiedenen Schwärzungen gesagt. Man kann sie auf verschiedene Weise herstellen. Eine der einfachsten Methoden ist die, daß man aus Gips eine Platte gießt. Als Unterlage dient eine Spiegelglasplatte, die ein wenig mit Vaseline eingerieben wird. Dann wird diese Fläche durch Reiben mit Schmirgelpapier und Einreiben von Mg O-Rauch matt gemacht. In die Kassette wird eine Schablone von der Form, die in der Fig. 1181 a abgebildet ist, eingelegt und eine Aufnahme bei einer bestimmten Exposition gemacht; dann stellt man das Bild der Gipsplatte auf eine andere Stelle der photographischen Platte, stellt entsprechend eine andere Schablone ein und macht wieder eine Aufnahme bei einer anderen Expositionszeit. So verfährt man, bis man auf der Platte etwa sechs oder mehr Bilder erhält (s. Fig. 1181 b). Dann entwickelt und fixiert und

schneidet man die Platte in kleine Stücke. Die geschwärzten Flächen müssen etwa zweimal so groß sein wie die Öffnungen beim Colorimeter. Auch hier muß vor den Öffnungen eine längliche, schwach geschwärzte photographische Platte zum Ausgleich der Reflexion und Diffusionsverhältnisse eingestellt werden. Man kann auch anders verfahren, indem man auf einen schwarzen Hintergrund sechs oder mehr kleinere Gipsscheiben befestigt und erst alle Scheiben offen hält und eine Aufnahme macht, dann bedeckt man eine Scheibe, macht wiederum eine Aufnahme usw. Der schwarze Hintergrund und die Bedeckungsplatte müssen so schwarz sein, daß sie praktisch keine Reflexion ergeben (am besten Ruß), sonst werden die Resultate sehr ungenau. Es gibt noch verschiedene andere Methoden der Herstellung verschiedener Schwärzungen, auf die hier einzugehen keinen Zweck hat. Das Wesen der Sache ist genügend deutlich beschrieben.

5. Verwendung des Krüsscolorimeters für die Messung des Fluoreszenzlichtes.

Fluorometer von Plotnikow.

Um dieses Colorimeter in ein Fluorometer zu verwandeln, nimmt man nur seinen oberen optischen Teil und stellt ihn horizontal auf (s. Fig. 1182). Es ist ratsamer, auch seinen Teilungskreis mit einem viel größeren aus durchsichtigem Celluloid zu ersetzen. Vor dem Colorimeter K stehen die Tröge mit der fluorescierenden Flüssigkeit T_1 und vor ihnen wird ein Filter F_1 gestellt, der irgendein monochromatisches Licht, das die Fluorescenz erregt, durchläßt. Nach dem steht die Lichtquelle. Am besten ist hier die Quarzlampe zu nehmen. Diese muß in ein lichtdichtes Schutzgehäuse eingestellt werden. Das Schutzgehäuse muß nicht allzu klein sein und es hat sich auch als gut erwiesen, wenn im Innern des Gehäuses ein kleiner Ventilator steht. Der letztere muß nicht allzu stark rotieren. Er muß nur für eine schwache Luftzirkulation sorgen, aber dieselbe darf nicht so stark sein, daß auf dem Lampenrohr sich das Quecksilber niederschlägt. Illustrieren wir jetzt an einem konkreten Beispiele das Funktionieren des Apparates. Nehmen wir z. B. Chininsulfat als fluorescierende Lösung. Damit es gut fluoresciert, muß es schwach mit Schwefelsäure angesäuert werden. Nehmen wir weiter als Lichtfilter eine 4 mm dicke Ultraviolett-schwarzglasplatte von SOG. Sie läßt nur die Welle 366 m μ im Ultraviolett durch. Diese Welle wird vom Auge nicht gesehen, dagegen erregt sie stark die Fluorescenz, so daß das Auge nur das Fluorescenzlicht wahrnimmt, ungeachtet dessen, ob die ultraviolette Linie vollständig oder unvollständig von der Lösung absorbiert wird. Falls wir verschieden konzentrierte Lösungen

nehmen, so erhalten wir auch verschiedene Intensitäten des Fluoreszenzlichtes, das wir nach der Vertauschmethode ausmessen können.

Nehmen wir einen anderen Fall an, daß das blaue Licht eine grüne Fluoreszenz erregt; dann werden wir, falls die Absorption vom blauen Lichte unvollständig ist, nicht nur das grüne, sondern auch das blaue Licht sehen, das bei der Messung störend wirken wird. Diesem Übel kann man auf diese Weise entgegenreten, daß man hinter den Trögen noch einen zweiten Filter F_2 einschleibt, der das blaue Licht vollständig absorbiert und nur das grüne durch-

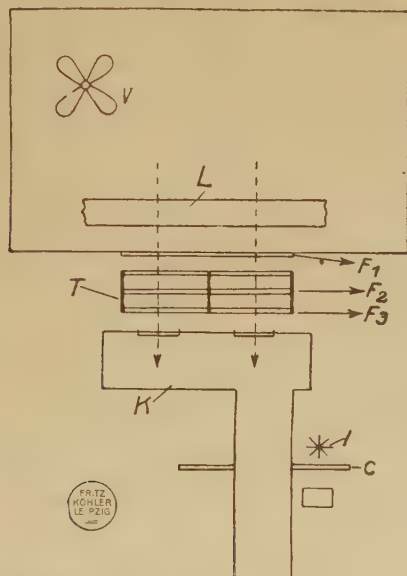


Fig. 1182. Schematische Zeichnung des Fluorometers von Plonikow von oben gesehen.

läßt, so daß man auch bei Kombination zweier sichtbarer Lichter Messungen ausführen kann.

Machen wir noch einen Schritt weiter und stellen vor den fluoreszierenden Trögen T_1 andere Tröge T_2 mit einer Lösung, die selbst nicht fluoresciert, aber die das fluoreszenzerregende Licht absorbiert. Je mehr sie absorbiert, desto schwächer wird auch die Fluoreszenz sein, d. h. daß wir auf diese Weise auch die Absorptionskonstante dieser Lösung bestimmen können. Nicht nur von anderen Substanzen, sondern auch von der fluoreszierenden Substanz selbst, falls wir sie ebenfalls in den zweiten Trog T_2 einbringen, können wir auf diese Weise die Absorptionskonstante bestimmen. Nur muß noch derselbe Filter eingestellt werden. Aus dem eben Gesagten ist es ersichtlich, daß man mit Hilfe unseres Colorimeters, das wir

in ein Fluorometer umgewandelt haben, auch Lichtabsorptionskonstanten im Ultraviolett messen können, was wir mit dem Spektralphotometer direkt nicht tun konnten, und auch die Fluoreszenzeffekte quantitativ messen können. Der durchsichtige Celluloidkreis wird von hinten mit einem kleinen Lämpchen beleuchtet, vorne befindet sich eine starke, quadratisch verstellbare, Lupe, und das gestattet eine leichte und schnelle Ablesung der Winkel bei voller Dunkelheit. Wie gesagt, auch hier muß mit der Vertauschmethode gearbeitet werden, um alle Ungleichmäßigkeiten des Apparates, die hier stärker sind, auf ein Minimum zu bringen.

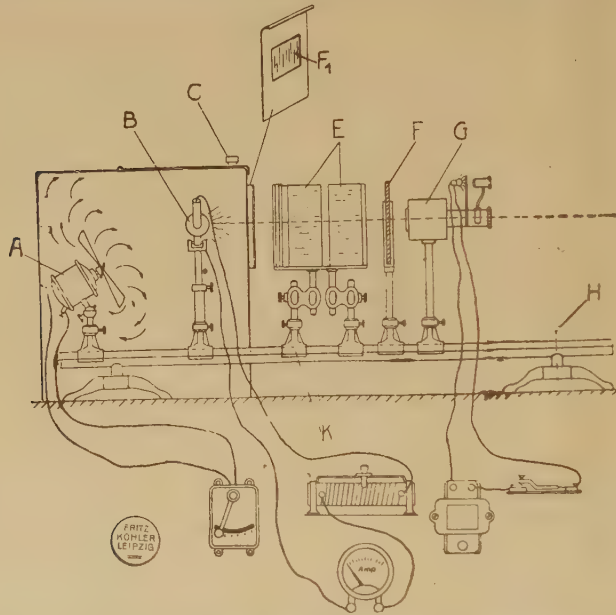


Fig. 1183. Fluorometer nach Plotnikow. Seitenansicht.

A = Ventilator mit Regulierwiderstand; B = Quarzlampe mit Regulierwiderstand und Amperemeter; F_1 = Filter; C = Tröge; F = Sekundärfilter; G = Colorimeter mit Lupe, Lämpchen und Taster. Alles auf der optischen Bank K montiert.
C = Schutzgehäuse aus Aluminium.

In der Fig. 1183 ist die Seitenansicht des Apparates abgebildet. In dem Schutzgehäuse befindet sich ein Ventilator, der von außen mittels eines Widerstandes reguliert wird. Das Schutzgehäuse kann von oben aufgeklappt und von da aus kann die Lampe angezündet werden. Vorn befindet sich eine Öffnung, die mit dem Ultraviolettfilter oder irgendeinem anderen Filter verschlossen wird. Weiter folgt ein Troggestell, das so konstruiert ist, daß man Tröge verschiedener Art, wie z. B. die rechteckigen von *Leybold*, die Porzellangefäße von *Zeiß*, die runden Röhren mit anschraubbaren Verschlussplatten, wie sie bei dem Spektralphotometer benutzt werden,

oder Gefäße für sehr kleine Schichtdicken eigener Konstruktion, aufstellen kann.

Weiter folgt das Krüsscolorimeter. An ihm ist der große durchsichtige Celluloidkreis mit Winkelteilungen angebracht. Mit dem Zeiger sind eine Lupe und ein Lämpchen fest verbunden, so daß mit der Änderung der Stellung des Zeigers, zugleich die Lupe und das Lämpchen ihre Stellung ändern. Das letzte wird vermittels eines kleinen Transformators und Tasters direkt von der Netzleitung gespeist. Die ganze Apparatur ist auf einer optischen Bank montiert und die Bestandteile kann man leicht verstellen, d. h. zueinander nähern und entfernen.

Bei Messung des Luminiscenzlichtes der Leuchtreaktion, der leuchtenden Bakterien, Triboluminiscenz, Phosphorescenz fällt das Schutzgehäuse mit der Quarzlampe fort. Die ganze Apparatur ist transportabel, leicht auseinandernehmbar, erfordert wenig Raum und kann in jedem Dunkelzimmer auf einem Tisch aufgestellt werden. Das Arbeiten mit dem Fluorometer ist leicht; nur muß er in solcher Höhe aufgestellt werden, daß man beim Ablesen und Messen den Kopf nicht stark gebückt hält, sonst ermüdet man schneller.

Die Berechnung der Versuche beruht nach unten angegebener Formel, die auf Grund folgender Überlegungen abgeleitet ist.

Die beiden Intensitäten des Fluorescenzlichtes F_1 und F_2 , die wir im Apparat nach der Vertauschmethode miteinander vergleichen, sind gleich (siehe Seite 1870):

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_2}.$$

Dieses Fluorescenzlicht entsteht aber infolge der Absorption der ultravioletten Linie, deren Lichtabsorptionskoeffizient wir durch ϵ bezeichnen. Dieses Fluorescenzlicht ist auch der Menge des absorbierten Lichtes proportional, d. h. $F_1 = KJ (1 - 10^{-\epsilon p_1 c_1})$ und $F_2 = KJ (1 - 10^{-\epsilon p_2 c_2})$.

Daraus folgt, daß:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{KJ [1 - 10^{-\epsilon p_1 c_1}]}{KJ [1 - 10^{-\epsilon p_2 c_2}]} = \frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_2}.$$

Eine von den fluorescierenden Lösungen, nämlich die Vergleichslösung, nimmt man so stark, daß eine volle Absorption bei der gegebenen Schichtdicke eintritt, d. h. daß $10^{-\epsilon p_1 c_1}$ gleich Null ist, oder daß $F_1 = KJ$ wird. Dementsprechend erhalten wir

$$\frac{1}{1 - 10^{-\epsilon p_2 c_2}} = \frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_2}.$$

und daraus folgt der Wert der Konstante ε , gleich

$$\varepsilon = \frac{\lg \operatorname{tg} \alpha_1 - \lg (\operatorname{tg} \alpha_1 - \operatorname{tg} \alpha_2)}{p_2 c_2}.$$

Für den Fall, wo vor der fluoreszierenden Lösung, eine andere von der Konzentration c_2 und Schichtdicke p_2 gestellt wird und die diese Wellenlänge absorbiert und demzufolge das Fluoreszenzlicht abschwächt, läßt sich ihre Absorptionskonstante nach der bekannten Formel

$$\varepsilon = \frac{\lg \operatorname{tg} \alpha_2 - \lg \operatorname{tg} \alpha_1}{p_2 c_2}$$

berechnen.

Zuerst muß aber der Apparat geprüft, d. h. seine Genauigkeit bestimmt werden. Das kann man auf die einfache Weise erreichen, daß man mit seiner Hilfe die Lichtabschwächung, die durch geschwärzte Drahtnetze hervorgerufen wird (siehe darüber Kapitel 7, c, Teil II) mißt, und sie mit den Messungen, die mittels des Spektralphotometers gemacht worden sind, vergleicht. Stimmen die beiden Messungen in Grenzen von 1 bis 0.5 % überein, so heißt das, daß der Apparat gut funktioniert und für die Messungen zu gebrauchen ist. Im widrigen Fall muß der Defekt des Apparates oder der Methode herausgefunden und repariert werden. Zur Messung ist eine Reihe von Drahtnetzen aus Messing und von Nickel verwendet worden. Als Lichtfilter wurde der 4 mm dicke Lichtfilter von den Sendlinger Optischen Glaswerken, Berlin-Lichterfelde, für das ultraviolette Licht genommen. Dieser Filter läßt das Licht von etwa 400 bis etwa 320 $m\mu$ durch. Als Lichtquelle wurde die Quarzlampe gewählt. Da sie in diesem Wellenintervall nur die Linie 366 $m\mu$ durchläßt, so wird praktisch ein monochromatisches Licht von dieser Wellenlänge durch diesen Filter durchgelassen. Als Lösung diente eine alkoholische Äsculinlösung (0.05 % Äsculin und 10 % Alkohol), die hellblau in diesem Lichte fluoresciert. In beiden Trögen von gleicher Dicke sind die gleichen Konzentrationen genommen. Stellt man in den Strahlengang I (sagen wir links) das Drahtnetz erst ein, so tritt eine Abschwächung der Fluoreszenz ein und man macht zu je fünf Ablesungen nach rechts und links, die in der Tabelle 58 durch α' und β' bezeichnet worden sind. Dann stellt man das Netz in die Stellung II (d. h. rechts) und macht wiederum zu je fünf Ablesungen α'' und β'' nach rechts und links. Kurz und gut man verfährt genau so, wie bei dem Spektralphotometer (s. S. 1871, Tab. 62) und berechnet die Resultate auch nach derselben Formel, nur mit dem Unterschiede, daß hier die Konzentration und Schichtdicke wegfallen und man rechnet demnach nach der Formel

$$\varepsilon = \log \operatorname{tg} \alpha_2 - \log \operatorname{tg} \alpha_1.$$

Der berechnete Wert ist gleich

$$\epsilon = 0.493$$

und das vom Netz durchgelassene Licht berechnet sich demnächst zu

$$32.13\%$$

TABELLE 66.

Eine Messung mit dem Fluorometer nach
Vertauschmethode.

Netz Cu 1.

Links I		Rechts II	
α'	β'	α''	β''
31.4	32.3	62.2	63.6
31.3	32.5	62.3	63.8
30.6	33.0	61.0	63.0
30.9	32.0	62.2	63.2
31.0	31.9	61.5	63.0
31.2	32.4	61.9	63.3
31.8°		62.6°	

$\epsilon = 0.493$. Vom Netz werden 32.13% des Lichtes durchgelassen. Auf diese Weise sind eine Reihe von Netzen ausgemessen und mit den Messungen, die mit dem Spektralphotometer gemacht worden sind, verglichen.

TABELLE 67.

Bez. der Netze	ϵ -Werte		Fehler in Prozenten
	Spektr. Ph.	Fluorometer	
Cu 1	0.507	0.493	+ 2.8
Cu 2	0.554	0.560	— 1.1
Cu 3	0.538	0.535	+ 0.6
Cu 4	0.509	0.517	— 1.6
Cu 5	0.520	0.522	— 0.4
Cu 6	0.603	0.601	+ 0.4
Ni 1	0.636	0.644	— 1.6
Ni 2	0.636	0.629	+ 1.1
Ni 3	0.656	0.659	— 0.6
Ni 4	0.714	0.703	+ 1.5
Mittlerer Fehler			+ 0.12

In der Tabelle 67 sind die Resultate dieser Messungen angegeben und, wie zu ersehen, ist der Durchschnittsfehler 0.12 %, d. h. der Apparat genügt den ihm gestellten Forderungen.

Bei den Untersuchungen des Fluoreszenzlichtes muß noch auf eine wichtige Eigenschaft der Fluoreszenzerscheinungen achtgegeben werden, und das ist die „Selbstauslöschung“. Diese tritt erst bei ziemlich starken Konzentrationen auf und wächst mit der wachsenden Konzentration ständig weiter, d. h. je konzentrierter die Lösung ist, desto schwächer wird das Leuchten und bei sehr konzentrierter Lösung kann es sogar vollständig aufhören. Dieser Abfall der Intensität F des Leuchtens folgt ungefähr der logarithmischen Formel der Reaktionen erster Ordnung

$$F = F_m e^{-\alpha c}$$

wo F_m das Leuchten im Maximum ist und α den Selbstlöschkoeffizienten bedeutet.

Man kann daraus den Selbstlöschungskoeffizienten nach dem Logarithmieren nach der Formel

$$\alpha = \frac{\ln F_m - \ln F}{c}$$

berechnen.

Die Grenze des Beginns des Auslöschens ist bei verschiedenen Stoffen verschieden. Es können Fälle vorkommen, wo ein fluorescierender Stoff als ein nicht fluorescierender oder schwach leuchtender qualifiziert wird, nur weil er in relativ zu starken Konzentrationen genommen worden ist. Der Vorgang der Fluorescenz kann durch folgende Kurve wiedergegeben werden (s. Fig. 1184).

Anfangs steigt die Intensität des Fluoreszenzlichtes F mit der Konzentration c so lange, bis die volle Absorption bei a erreicht ist. Dann bleibt sie konstant, um von einer bestimmten Konzentration (bei b) mit dem Selbstauslöschen zu beginnen; die Intensität fällt wieder mehr oder weniger rasch ab.

Bei der Bestimmung des Lichtabsorptionskoeffizienten eines fluorescierenden Stoffes mit dem Fluorometer ist es deshalb ratsamer, so zu verfahren, daß man in den einen Trog die fluorescierende Substanz von schwacher Konzentration einbringt, dann stellt man wiederum den Ultraviolettfilter ein, der das ultraviolette Licht durchläßt, aber die sichtbare Fluorescenz absorbiert und in den zweiten Trog bringt man die stark konzentrierte Lösung derselben Substanz. Die Konzentration darf aber nicht so stark sein, daß schon das Selbstauslöschen beginnt. Für diese Fälle sind die Doppelgefäße mit den eingekitteten Filterwänden besonders zu empfehlen.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß man nach dieser Methode auch das Bakterienlicht, wie in Bouillons-, so auch in Gelatineflächen, gut messen können wird. Auch das Licht der Leuchtkäfer aller Art ist genügend stark, um es mit Hilfe dieser Methode zu erfassen. Vielleicht wird man auch das Licht starker Phosphoreszenz und Chemiluminiscenz auf diese Weise quantitativ fassen können. Als Vergleichlichtquelle nimmt man irgendeine, sich mit der Zeit nicht veränderliche fluorescierende Flüssigkeit, deren Lichtfarbe der des zu untersuchenden luminescierenden Objektes weitgehend ähnlich ist. Kurz und gut, es ergeben sich von selbst eine Reihe von Problemen, wie photochemischer, sowohl auch biologischer Natur, die ihrer Lösung harren und zu deren Erforschung der Weg und die Möglichkeit durch diese Methode gegeben ist.

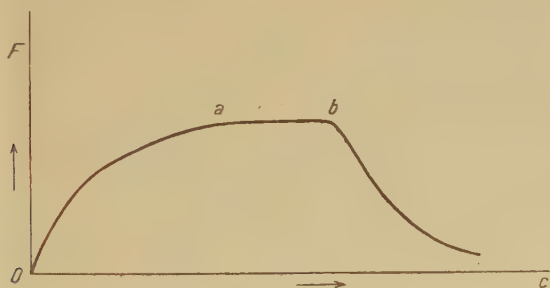


Fig. 1184. Gang der Fluorescenzerregung.

Bis *a* Ansteigen mit Konzentration; *a* bis *b* konstant. Von *b* bis *c* Abfall durch Selbstauslöschen.

Ist man nicht im Besitz von einem *Krüss*-Colorimeter, so kann man die Absorptionskonstanten auch mittels eines einfachen Colorimeters von *Donnan* oder anderen, der uns gestattet, die Schichtdicken zu variieren, bestimmen.

Man muß wiederum mit der Quarzlampe und dem Lichtfilter für Ultraviolett arbeiten, d. h. die Lösungen mit dem unsichtbaren ultravioletten Lichte belichten. Schaltet man in einen Strahlengang das Drahtnetz ein und ändert in dem anderen die Schichtdicke (oder auch Konzentration) so lange, bis die gleiche Helligkeit eintritt, so läßt sich die Lichtabsorptionskonstante leicht berechnen, weil

$$J_d (1 - e^{-i c_1 p_1}) = J_0 (1 - e^{-i c_2 p_2})$$

ist, wo J_d die durch das Drahtnetz abgeschwächte Lichtintensität, J_0 die ursprüngliche einfallende Intensität, c_1 , c_2 , p_1 , p_2 die verschiedenen Schichtdicken und Konzentrationen bedeuten. Da das

Verhältnis $\alpha = J_{a1}/J_0$ durch die Drahtnetzkonstantenbestimmung bekannt ist, so läßt sich daraus

$$i = \ln \left[\frac{(1 - \alpha)}{e^{c_1 p_2} - \alpha e^{c_1 p_1}} \right]$$

berechnen. Es ist klar, daß diese Methode bei weitem nicht so genau ist wie die erste, und kann nur in bestimmten Konzentrationsintervallen angewandt werden, und muß nur im Notfalle, wo keine Möglichkeit vorhanden ist, andere Methoden zu benutzen, verwendet werden.

6. Über die Herstellung schmaler, planparalleler Lichtabsorptionsgefäße.

Für große Schichtdicken, von 1 cm angefangen und größer, kann man die *Leyboldschen* Gefäße anwenden. Von 2·5 cm angefangen, kann man auch die verschließbaren Röhren vom Spektralphotometer benutzen. Auch die Porzellangefäße von *Zeiss* können mit Erfolg benutzt werden. Für Schichtdicken unter 1 cm muß man aus Glas dünne Scheiben von der Form (Fig. 1185) schleifen, die überall die gleiche Dicke besitzen müssen. Dieselben werden dann mit planparallelen Glasplatten verschlossen und von außen zusammengekittet. Gute photographische, optisch klare, Platten eignen sich für diesen Zweck auch. Diese Methode ist ziemlich umständlich und kostspielig. Man kann aber für die Fälle, wo es sich um Lösungen in Wasser, Alkohol handelt, ein anderes Material als Glas, nämlich *Herolith* (von der Firma *Köhler*, Leipzig, zu beziehen), verwenden. Dieses Material, von weißer milchiger Farbe, kann auch in verschiedenen anderen Farben geliefert werden, läßt sich sehr leicht mechanisch bearbeiten, schneiden, feilen, polieren, bohren usw. Man schleift Platten von verschiedenen Dicken (10, 8, 6, 4, 2 Millimeter) und schneidet daraus Stücke von der in der Fig. 1185 angegebenen Form aus. Dann bedeckt man sie mit planparallelen Glasplatten und verklebt von außen mit irgendeinem guten Kitt, wie Nitrozellulose in Aceton, Picein, Canadabalsam in Xylol und ähnlichem. Es muß dabei dafür gesorgt werden, daß zwischen Glas und Herolith sich keine Schicht von Kitt bildet, die irgendwie merklich die Schichtdicke verändern könnte. Man kann das ganze noch in eine Messingfassung einlegen. Je nach speziellem Bedarf können die Vorderwand und die mittlere Wand beim Doppelgefäß auch aus entsprechenden Lichtfiltergläsern sein; dadurch werden viele überflüssige Reflexionen des Lichtes ausgeschaltet. Es ist ratsam, bei dem Arbeiten mit dem Fluorometer zwei oder drei Gestelle für die Plangefäße zu besitzen. Das eine für Kombination der Gefäße mit großen Schichtdicken,

das zweite mit den sehr dünnen und eventuell noch ein drittes für gemischte Kombinationen. Es muß darnach getrachtet werden, daß die Entfernung zwischen der Lampe und dem Colorimeter möglichst klein ist, damit das Licht möglichst vollausgenutzt wird und die Reflexionsverluste auf ein Minimum gebracht werden. Um das letztere zu erreichen, benutzt man die eben beschriebene Form der Gefäße mit doppelten Wänden, wobei einige von diesen auch aus Lichtfilterglas gemacht sind. Wenn es sich um lange Versuchsserien handelt, so ist es schon der Mühe wert, sich solche Gefäße selbst herzustellen, eventuell zu bestellen. Nur muß bei diesen Messungen darauf geachtet werden, daß die Lampe nicht ganz dicht an dem Filter sich befindet, denn sonst kann der Lichtfilter sich zu stark erwärmen und springen. Es muß immer eine kleine Entfernung zwischen ihnen liegen, damit dem Ventilator die Möglichkeit gegeben wird, das Filterglas genügend stark abzukühlen.



Fig. 1185.

Diese Gefäße mit kleinen Schichtdicken werden für Lösungen mit sehr starker Absorption benutzt. Da bei der Berechnung der Lichtabsorptionskonstanten die Schichtdicke eine große Rolle spielt, so muß auch ihre Größe möglichst genau bestimmt werden. So z. B. bei einer Schichtdicke von 2 mm, muß der Fehler der Dickebestimmung etwa bei 0.01 mm liegen.

Die Kontrolle der Schichtdicke kann z. B. mit Hilfe des Spektralphotometers geschehen. Man mißt die Lichtabsorption einer Lösung, dessen Absorptionskonstante schon bekannt ist, und berechnet daraus die Schichtdicke aus der Formel Seite 1870, Kapitel c, oder man kann sie auch mittels Quecksilber bestimmen. Man mißt die Breite und die Höhe eines Quecksilberquantums in dem Gefäß. Vorher wägt man diese Menge ab. Aus dem spezifischen Gewicht kann man das Volumen berechnen und daraus wiederum die Schichtdicke nach der Formel

$$b \cdot h \cdot x = v,$$

wobei x die unbekannte Schichtdicke, v das Volumen des Quecksilbers, b die Breite und h die Höhe dieses Volumens in dem Gefäß ist.

Zum Schluß sei noch folgendes bemerkt. Falls man Glas an Glas oder Glas an Metall kitten will und diese bis zu ziemlich

hoher Temperatur erhitzen kann, so kann man als Kitt auch Silberchlorid, Ag Cl , mit Erfolg benutzen. Wenn es geschmolzen wird und dann abgekühlt, so haftet es sehr fest an der Oberfläche des entsprechenden Gegenstandes. Es ist dabei auch in den meisten Lösungsmitteln unlöslich.

7. Messung des Triboluminiscenzlichtes.

Triboluminoskop von Plotnikow.

Um das Licht, das beim Zerreiben mancher Körper entsteht, und das man als „Triboluminiscenz“ bezeichnet, messen oder spektrographisch fixieren zu können, mußte eine Vorrichtung getroffen werden, die uns gestattete, ein dauerndes Zerreiben der Substanz zu verwirklichen und dadurch ein dauerndes Leuchten zu erzielen. Dies konnte auf zweierlei Weise geschehen, indem man die Substanz in einer durchsichtigen Schale (s. Fig. 1186) zerreibt, wobei der Pistil eine ständige schleifende Kreisbewegung ausübt,

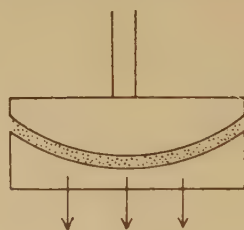


Fig. 1186.

ähnlich wie es beim Polieren der Gläser der Fall ist, oder man läßt das Pulver in den Zwischenraum einer Walze und einer Quarzplatte fallen; beim Rotieren der Walze wird die Substanz zerrieben und man bekommt ein dauernd leuchtendes Band. Die zweite Methode hat den Vorzug, daß ständig neue Portionen der Substanz in die Reibungsfläche kommen und dadurch immer die Leuchtkraft auf derselben Höhe gehalten wird. Aus diesem Grunde wurde vom Verfasser die zweite Methode technisch ausgearbeitet. Der Apparat (s. Fig. 1187 bis 1189) besteht aus einer Marmor- oder Achatwalze *A*, die an eine Quarzplatte fest angedrückt ist. Der Druck kann durch Feder und Schrauben *D* variiert werden. Die Walze ist mit einem starken Motor *C* verbunden, der die Walze mittels Zahnradtrieb $c-\beta$ in ständiger langsamer Rotation hält. An der Berührungsfläche, d. h. Reibungsfläche *A*, wird die Substanz, die im *A*-Behälter sich befindet, zermalmt und gibt ein kontinuierlich leuchtendes Band von genügend großer Intensität, daß man es für optische Untersuchungen verwenden kann. Stellt man diese leuchtende Stelle vor den Spalt des Spektrographen, so kann man

das Spektrum der Luminiscenz photographieren. Stellt man es vor das Fluorometer, so kann man es photometrieren. Als Vergleichslichtquelle nimmt man eine andere luminiszierende Substanz. Dann teilt man den Raum A' über der Walze durch eine Scheidewand in zwei Teile, wobei in einem sich die zu untersuchende und in dem anderen die als willkürliche Vergleichseinheit genommene Substanz befindet. Oder als Vergleichsquelle nimmt man irgendeine fluorescierende Substanz oder irgendeine andere schwache Lichtquelle. In der Fig. 1187 ist die Außenansicht eines Triboluminskops für Handbetrieb angegeben; a = Walze, c = Handgriff, b = Übertragungsrad für eventuelle Benutzung des Motors, d = die Schrauben mit Feder zum Anpressen der Platte, e = ist eine Schale, die die abfallende Substanz aufnimmt.

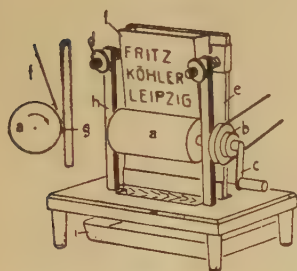


Fig. 1187.

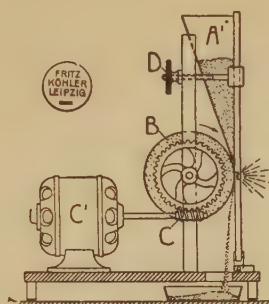


Fig. 1188.

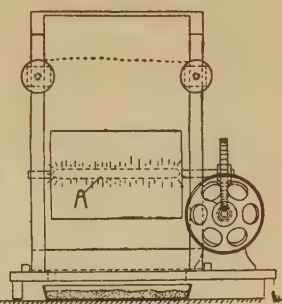


Fig. 1189.

Triboluminoskop nach Plotnikow.

8. Über das Problem der Verteilung des absorbierten Lichtes zwischen zwei Körpern.

Dieses Problem ist für die Photochemie, eo ipso auch für die Biologie und Lichttherapie, von großer Bedeutung, denn ohne seine Lösung wird man nicht imstande sein, kompliziertere photochemische Fälle quantitativ zu erfassen. In der Natur hat man es fast ausschließlich mit komplizierten Fällen zu tun. Nehmen wir ein einfaches Beispiel. Man injiziert in das Blut irgendeinen photoaktiven Farbstoff und will den Einfluß des Lichtes darauf studieren. Das Licht wird von beiden Komponenten, Farbstoff und Blut, absorbiert, d. h. ein Teil der Gesamtaborption wird vom Blut, der andere vom Farbstoff absorbiert. Will man die sensibilisierende Wirkung des Farbstoffes im Lichte studieren, so muß man den von ihm absorbierten Teil quantitativ bestimmen, um das photochemische Absorptionsgesetz anwenden zu können. Es fragt sich jetzt, welche experimentellen Wege könnte man dazu benutzen? Zwei Wege sind es: ein photochemischer und ein optischer. Der erste besteht darin, daß man zwei Körper in einem

Lösungsmittel mischt, von denen der eine eine photochemische Veränderung erleidet und der andere nicht. Da die Gesamtabsorption bekannt ist, so kann man bestimmen, wie groß der Umsatz des Körpers wäre, falls er das ganze Licht allein absorbiert hätte; da er aber weniger absorbiert, weil ein Teil der Lichtabsorption von dem anderen Körper in Anspruch genommen wird, so wird auch der Umsatz dementsprechend kleiner. Daraus könnte man dann den von ihm absorbierten Teil bestimmen. Dieser Weg ist infolge der Kompliziertheit der meisten photochemischen Prozesse, die mit allerlei Nebenprozessen, wie Katalyse, Autokatalyse, Induktion, Dunkelprozessen usw., begleitet sind, sehr schwierig.

Der zweite Weg, der optische, besteht darin, daß man zwei Körper mischt, von denen der eine fluoresciert. Da das Fluorescenzlicht in bestimmten quantitativen Verhältnissen zu dem absorbierten Lichte steht, so kann man aus der Stärke des Fluorescenzlichtes, das vom fluorescierenden Körper absorbierte Licht berechnen. Diese Methode ist viel zugänglicher, da wir auch einen Apparat in Form des in Fig. 1183, Teil III, beschriebenen Fluorometers dazu besitzen, der uns gestattet, das Fluorescenzlicht mit großer Genauigkeit quantitativ zu messen. Auch hier treten manche Erscheinungen, wie Selbstauslöschen der Fluorescenz bei stärkeren Konzentrationen und Beeinflussung dieses Selbstauslösches durch andere Substanzen, die störend wirken, auf, aber sie sind alle quantitativ meßbar und deshalb eliminierbar.

Worum handelt es sich hier eigentlich und warum müssen wir diese Bestimmungen machen? Aus dem einfachen Grunde, weil wir noch keine definitive Verteilungsformel der Lichtabsorption besitzen. Es herrscht hier noch keine volle Klarheit. Erläutern wir das eben Gesagte näher. Nehmen wir einfachheitshalber nur zwei lichtabsorbierende Komponenten mit den Lichtabsorptionskonstanten i_1 und i_2 , Konzentrationen c_1 und c_2 und der Schichtdicke p .

Nach dem Beerschen Gesetze (siehe darüber Kapitel b, Teil III) sind die einzelnen Absorptionen, wenn die Körper nicht gemischt sind, gleich

$$a_1 = I [1 - e^{-i_1 c_1 p}] \text{ und } a_2 = I [1 - e^{-i_2 c_2 p}]$$

sein. Die Gesamtlichtabsorption einer Mischung der beiden Stoffe wird aber nicht gleich der Summe der beiden Absorptionen $a_1 + a_2$ sein, d. h. sie wird sich nicht additionell verhalten, sondern sie wird einen anderen Wert

$$A = I (1 - e^{-i_1 c_1 p - i_2 c_2 p})$$

ergeben, wobei $A < a_1 + a_2$ sein muß. Diese letztere Formel für A kann nur dann streng gültig sein, wenn jede chemische oder irgend-

welche andere Wirkung zwischen den beiden Komponenten ausgeschlossen erscheint. Da man niemals voraussagen kann, ob zwei Körper sich in dieser Hinsicht beeinflussen werden, so muß man jedesmal diese Formel nachprüfen. Die Prüfung geschieht mit dem Spektralphotometer von *König-Martens-Grünbaum* auf die bekannte Weise.

Bei sehr starken Konzentrationen oder großen i -Werten, d. h. bei großen Absorptionen, strebt der Ausdruck $-i_1 c_1 p$ der ∞ und der Ausdruck $e^{-i'c p}$ entsprechend dem Null zu. In diesem Falle werden $A = I$, $a_1 + a_2 = 2 I$ sein, d. h. die Summe der einzelnen Absorptionen wird zweimal so groß sein als die gesamte Absorption. Bei sehr geringen i - und c -Werten werden A und $a_1 + a_2$ dennoch darnach streben, gleich zu werden. Das kann auf folgende Weise bewiesen werden: Die Funktion e^{-x} kann man in

Reihen zerlegen, nämlich $e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{1 \cdot 2} - \dots$ usw. Bei geringen

x -Werten begnügt man sich nur mit dem Gliede mit der ersten Potenz. Dementsprechend können wir unsere Funktionen $e^{-i p c} = 1 - i p c$ nehmen. Stellen wir diese Werte in die Ausdrücke für a_1 , a_2 , A ein, so erhalten wir $A = I (i_1 p c_1 + i_2 p c_2)$ und $a_1 + a_2 = I (i_1 p c_1 + i_2 p c_2)$, d. h. daß je kleiner die Absorptionen sind, desto mehr werden

$$A = a_1 + a_2$$

sein.

Bei mittleren Konzentrationen und Absorptionen muß die Verteilung zwischen diesen zwei extremen Werten liegen.

Es entsteht nun die Frage, wie sich das gesamte absorbierte Licht A auf beide Komponenten verteilen wird, oder anders gesagt, um wie viel a_1 und a_2 verkleinert werden müssen, um die richtigen Werte für die Teilabsorptionen der beiden Komponenten im Gemische A_1 und A_2 zu erhalten.

Der Gedankengang, den *Plotnikow* zur Lösung dieser Frage benutzte, war folgender. Nehmen wir als Analogon eine Mischung zweier Volumina V_1 und V_2 von Alkohol und Wasser, oder Wasser und Schwefelsäure. Beim Zusammenmischen erfolgt bekanntlich eine Kontraktion und man erhält ein Gesamtvolumen V , das kleiner ist als $V_1 + V_2$. Nun fragt es sich, welches Volumen besitzt jetzt jede Komponente im Gemisch. Es ist anzunehmen, daß es im Verhältnis

$$\frac{V}{V_1 + V_2}$$

kleiner sein wird.

Unsere Formel für A können wir schlechthin als eine optische Kontraktion bezeichnen. Deshalb kann es auch bei der Licht-

absorption so ähnlich vor sich gehen, nämlich daß die Lichtabsorption jeder Komponente a_1 oder a_2 im Verhältnis

$$\frac{A}{a_1 + a_2}$$

kleiner genommen werden muß. Das heißt, daß die Absorptionen A_1 und A_2 der einzelnen Komponenten im Gemische gleich

$$A_1 = a_1 \frac{A}{a_1 + a_2} \quad \text{und} \quad A_2 = a_2 \frac{A}{a_1 + a_2}$$

sein werden. Stellt man die Werte von a_1 , a_2 und A ein, so erhält man folgende Ausdrücke:

$$A_1 = I [1 - e^{-i_1 c_1 p}] \frac{[1 - e^{-i_1 c_1 p - i_2 c_2 p}]}{[2 - e^{-i_1 c_1 p} - e^{-i_2 c_2 p}]}$$

und

$$A_2 = I [1 - e^{-i_2 c_2 p}] \frac{[1 - e^{-i_1 c_1 p - i_2 c_2 p}]}{[2 - e^{-i_1 c_1 p} - e^{-i_2 c_2 p}]}.$$

Diese Formeln wurden zuerst von *Plotnikow* im Jahre 1915 gegeben. Bezeichnen wir sie als die „*P*“-Formel oder als geometrische Verteilungsformel.

Andere Forscher, wie *Luther* und *Weigert*, haben, ohne irgendwelche Gründe anzugeben, die arithmetische Lichtverteilung der exponentiellen Absorption gleich

$$A_1 = \frac{i_1 c_1}{i_1 c_1 + i_2 c_2} I [1 - e^{-i_1 c_1 p - i_2 c_2 p}]$$

und

$$A_2 = \frac{i_2 c_2}{i_1 c_1 + i_2 c_2} I [1 - e^{-i_1 c_1 p - i_2 c_2 p}]$$

angenommen. Bezeichnen wir diese Formel als „*L*“-Formel.

Bei geringen und mittleren Absorptionen geben die beiden Verteilungsformeln in den meisten Fällen wenig voneinander verschiedene Werte. Da die *L*-Formel einfacher zu handhaben ist, so wird sie auch bei Berechnungen vorzuziehen sein. Je näher man sich den extremen Fällen nähert, desto größere Unterschiede treten in beiden Formeln auf und desto undefinierbarere oder sogar auch unmöglichere Werte ergibt die *L*-Formel. Ob aber die *P*-Formel die einzige andere mögliche Lösung ist, oder wir noch andere Verteilungsformeln aufstellen können, können wir heutzutage noch nicht entscheiden.

Von *K. Weber*¹⁾ sind nach der fluorometrischen Methode mit dem oben beschriebenen Fluorometer Messungen gemacht

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 34. Heft 1 (1930).

worden, die in nicht allzu großen Intervallen von c und i die gute Brauchbarkeit der L -Formel ergeben haben. Wie es in den Grenzfällen sein wird, kann man vorher noch nicht sagen. Das Prinzip der von *Plotnikow* angegebenen Methode bestand darin, daß zu einem fluoreszierenden Körper, der durch die Wellenlänge $366\text{ m}\mu$ (Ultraviolett der Quarzlampe) zur Fluorescenz angeregt wird und dessen Fluorescenz und Lichtabsorption bestimmt wird, einen Körper zugeibt, der nicht fluoresciert, aber ebenfalls die Linie $366\text{ m}\mu$ absorbiert. Dadurch wird die Fluorescenz abgeschwächt. Aus der Abschwächung kann man berechnen, wieviel Licht jetzt von dem Körper absorbiert wird. Die Gesamtabsorption ist bekannt, die Absorptionskonstanten ebenfalls und daraus läßt sich die Teilabsorption berechnen. Näheres über die Methodik der Untersuchung siehe die oben erwähnte Abhandlung. Für Photochemie, Biologie, Lichttherapie, wo man meistens mit Gemischen zu tun hat, ist diese Frage von großer Bedeutung.

9. Über die Messung der Lichtenergie im absoluten Maße.

Um die Lichtenergie in Zusammenhang mit anderen Energieformen bringen zu können, muß man dieselbe auch in absolutem Maße bestimmen können. Am zweckmäßigsten ist in Calorien oder Erg zu messen. Dies kann auf zweierlei Weise geschehen, entweder durch direkte Messung der Wärme, die die absorbierte Lichtenergie hervorruft, oder indirekte, indem man die vom Licht hervorgerufenen Effekte mißt, die man dann mit entsprechenden Wärmeeffekten vergleicht. Als indirekte Methode können die thermoelektrische, bolometrische, photoelektrische und thermophotometrische genannt werden.

Bei der thermoelektrischen Methode benutzt man sehr empfindliche Thermoelemente und mißt die Ausschläge des Galvanometers, die dadurch hervorgerufen werden, daß die absorbierte Lichtenergie das Thermoelement erwärmt, was einen elektrischen Strom hervorruft, den wir mit einem sehr empfindlichen Galvanometer messen können. Je stärker die Lichtwirkung war, desto stärker ist auch der Ausschlag. Diesen Ausschlag können wir in absolutem Maße eichen. Dazu nimmt man die Hefnerkerze, deren gesamte Energiestrahlung in absolutem Maße bekannt ist (siehe darüber Seite 1909). Man weiß dann, wieviel Calorien oder Ergen einem Galvanometerausschlag entsprechen und daraus können wir die Strahlung der zu untersuchenden Lichtquelle berechnen.

Ähnlich verfährt man auch bei der bolometrischen Methode, nur mit dem Unterschiede, daß statt eines Thermoelements ein dünner geschwärzter Platinstreifen benutzt wird, der seinen elektrischen Widerstand mit der Erwärmung ändert und den man

genau bestimmen und wieder mit der Hefnerkerze eichen kann. Bei der photometrischen Methode ist die Sache noch einfacher, da photometriert man direkt mit der Hefnerkerze als Vergleichsquelle und rechnet die Resultate in absolutem Maß um. Es ist klar, daß bei dieser Methode die Stärke nur nach dem sichtbaren Teil der Gesamtstrahlung beurteilt wird, und es besteht keine direkte Proportionalität zwischen der Stärke des sichtbaren Teils und der Gesamtenergie der Lichtquellen. Es kann z. B. eine Luminiscenzstrahlung, sagen wir einer Leuchtflye oder eines phosphoreszierenden Pulvers, verglichen mit schwach leuchtendem Bunsenbrenner oder einem heißen Ofen, viel stärker erscheinen, obgleich die Energie der Wärmestrahlung des Brenners oder Ofens um ein Enormes die Energie einer Luminiscenzstrahlung übertrifft (s. darüber Seite 1706).

Die photoelektrische Methode basiert auf der Eigenschaft des Lichtes, aus Metalloberflächen freie Elektronen auszulösen. Befindet sich im Vakuum eine Metallfläche, die mit dem negativen Pol einer Hochspannungsbatterie (etwa 400 bis 600 Volt) verbunden ist und ein Draht, der dieser Fläche gegenüber gestellt wird und mit dem positiven Pol verbunden wird, so werden beim Belichten die Elektronen aus dem negativen Pol (in diesem Falle eine Fläche) herausgerissen und zum positiven Pol (dem Draht) herübergeschleudert. Auf diese Weise erhalten wir den sogenannten photoelektrischen Strom, der sehr schwach ist und nur mit sehr empfindlichen Galvanometern zu messen ist. Für die Herstellung der Metallflächen im Vakuum haben sich bisher als gut folgende Metalle erwiesen: Kalium, Natrium, Rubidium, Cadmium.

Die photoelektrische Empfindlichkeit dieser Metalle erstreckt sich nicht auf das ganze Spektrum, sondern nur auf einen bestimmten, für jedes Metall charakteristischen Teil. So ist z. B. Cadmium nur in einem engen Gebiete im Ultraviolett, so ungefähr bei $300\text{ m}\mu$, gegen das Licht empfindlich. Beim Rubidium erstreckt sich die Empfindlichkeit bis zum Rot, aber sie ist im äußersten Ultraviolett nicht so empfindlich. Kalium und Natrium nehmen eine Mittelstellung ein. Die Empfindlichkeit ist weiter von der Oberflächenbeschaffenheit und okkludierten oder absorbierten Gasen abhängig. Weiter zeigen diese Metalle eine sogenannte Ermüdungserscheinung, die darin besteht, daß die Empfindlichkeit nach einer längeren oder stärkeren Belichtung abgeschwächt wird, und erst nachdem die Photozelle einige Zeit im Dunkeln gestanden hat und sich, wie man sagt, erholt hat, erlangt sie wieder ihre frühere Empfindlichkeit. Wie zu ersehen, sind alle diese Methoden ziemlich umständlich, erfordern viel Erfahrung und Ausdauer. Dagegen trägt eine andere Methode, die auf dem gasthermometrischen Prinzip basiert, einen universelleren Charakter und verspricht sich zu einer einfachen und handlichen Methode zu entwickeln.

Sie basiert darauf, daß zwei geschwärzte Platinscheiben alle Strahlen, von Wärme angefangen bis zu den Röntgenstrahlen, absorbieren und in Wärme umwandeln können. Stellt man die beiden Scheiben in zwei geschlossene Reservoirs, die miteinander mit einer Capillare, in der sich ein Tropfen einer leicht beweglichen Flüssigkeit befindet, verbunden sind, so wird jeder kleinste Temperaturunterschied an beiden Scheiben sofort zu konstatieren sein und man kann die beiden Lichtquellenintensitäten durch Entfernungsänderung oder auf irgendwelche andere Weise so lange variieren, bis der Tropfen stehen bleibt, was bedeuten soll, daß die Intensitäten die gleichen sind. Nimmt man wieder als Vergleichslicht-

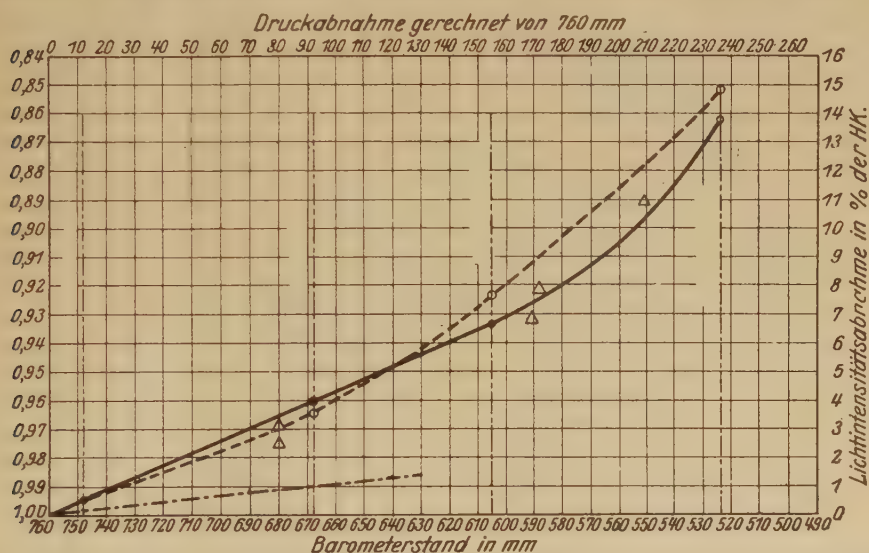


Fig. 1190. Abnahme der Lichtintensität der Hefnerkerze mit dem barometrischen Druck nach Boltzmann und Basch.

quelle die Hefnerkerze, so hat man wieder die Strahlung der unbekannten Lichtquelle direkt in absolutem Maße. Diese Methode befindet sich noch im Stadium der Ausarbeitung. Das ist in kurzen Zügen der heutige Stand dieser wichtigen Frage. Eine Beschreibung der näheren Details aller dieser Methoden würde sehr viel Raum in Anspruch nehmen und den Rahmen dieses Buches weit überschreiten und würde auch uns zu weit in ein Spezialgebiet ablenken. Näheres darüber mit den Angaben der entsprechenden Literatur findet der Leser in der „Photochemischen Versuchstechnik“ des Verfassers, 2. Aufl. von 1928.

Zum Schluß seien noch einige Worte der Hefnerkerze gewidmet. Ihre Energie ist nach den letzten Messungen von Gerlach gleich

$$22.6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g/cal.}}{\text{cm}^2/\text{sec.}} \quad \text{oder} \quad 900 \frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2/\text{sec.}}$$

Dieser Wert entspricht dem bei 760 mm Atmosphärendruck und bei normaler Feuchtigkeit (8.8 l Wasserdampf pro Kubikmeter trockener Luft) und normalem Gehalt an Kohlensäure (praktisch kohlensäurefrei). Für andere Drücke und Feuchtigkeitsgrade muß man entsprechende Korrekturen einführen. Es existieren viele verschiedene Korrekturenformeln, von denen eine der letzten die von *Boltzmann* und *Basch* ist, die folgendermaßen lautet: Die Änderung der Intensität der Hefnerkerze mit Luftdruck ist durchschnittlich gleich: 0.0004 HK pro 1 mm Luftdruckänderung.

In der Fig. 1190 sind die herrschenden Verhältnisse von *Boltzmann* und *Basch* graphisch dargestellt. Die Korrekturenformel für die Feuchtigkeit lautet $J = 1.05 - 0.000075 h p$, wo h die Tension des gesättigten Wasserdampfes bei der Beobachtungstemperatur und p die selektive Feuchtigkeit in Prozenten bedeuten. Die Temperatur der Hefnerkerze beträgt 1600° C.

TABELLE 68.

Hefnerkerzeenergieverteilung nach den Wellenlängen in 1 m Entfernung in horizontaler Richtung senkrecht zur Flamme.

Wellenlänge in μ	Strahlungsenergie in $\frac{\text{cal.}}{\text{cm}^2/\text{Sek.}} \times 10^{-7}$
0.78	23.6
0.76	20.6
0.74	17.9
0.72	15.2
0.70	12.8
0.68	10.6
0.66	8.74
0.64	6.99
0.62	5.53
0.60	4.27
0.58	3.23
0.56	2.37
0.54	1.69
0.52	1.17
0.50	0.78
0.48	0.50
0.46	0.30
0.44	0.17
0.42	0.09
0.40	0.05

Beim Arbeiten mit starkem Lichte ist es ratsamer, mit anderer Einheit zu operieren, nämlich mit einer „Sonne“, die man gleich 100.000 MHK setzt, dementsprechend mit „S“ bezeichnet. Wenn z.B. eine Goerz-Beck-Kohlenbogenlampe 50.000 MHK besitzt, so sagt man, daß sie 0·5 S stark ist. Im energetischen Maße ist eine Sonnen-

$$\text{sekunde } S_s = 9 \cdot 10^7 \frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2/\text{sec.}} = 2 \cdot 26 \frac{\text{gr. cal.}}{\text{cm}^2/\text{sec.}} \quad (\text{pro Meter}).$$

$$\text{Sonnenminute } S_m = 135 \cdot 6 \frac{\text{gr. cal.}}{\text{cm}^2/\text{min.}} \quad (1 \text{ Meter}).$$

$$\text{Sonnenstunde } S_h = 8136 \frac{\text{gr. cal.}}{\text{cm}^2/\text{stunde}} \quad (1 \text{ Meter}).$$

Wie zu ersehen, gibt die Sonnenstunde ungefähr so viel Energie, wie 1 g Kohle bei voller Verbrennung. In der Tabelle 68 ist die spektrale Energieverteilung der Hefnerkerze angegeben. Es fehlen hier, wie zu ersehen, die Messungen im ultraroten Gebiete, wo die Energie der Strahlung noch ziemlich beträchtlich ist. Es sei hier noch in der Tabelle 69 eine relative Energieverteilung mancher Lichtquellen wiedergegeben. Als Vergleichseinheit wurde bei allen Lichtquellen die gelbe Linie 0·59 μ (des Natriums) genommen. (Genau — 589 $m\mu$ = 0·589 μ , abgerundet 0·59 μ). Die Energie dieser Linie ist = 100 gesetzt. Wobei natürlich zu berücksichtigen ist, daß die 100 Einheiten von der Hefnerkerze nicht energetisch gleich den 100 Einheiten der Sonne oder anderer Lichtquelle sind.

TABELLE 69. Lichtquelle.

Wellenlänge in μ	Schwarzer Körper bei 5000° abs.	Zerstreutes Tageslicht (blauer Himmel)	Gasgefüllte Wolfram- lampe bei 0·45 W/HK	Hefner- lampe
0·41	72	177	17	1·9
0·43	79	185	23	3·5
0·45	84	187	30	6·0
0·47	91	180	38	11·5
0·49	93	162	47	16·3
0·51	96	146	57	25·5
0·53	98	132	67	37·5
0·55	99	120	78	53·2
0·57	100	108	88	71·5
0·59	100	100	100	100
0·61	100	93	117	130
0·63	99	87	122	168
0·65	97	82	131	210
0·67	96	77	140	260
0·69	94	73	148	320

Es ist interessant, wie bei blauem Himmel ein allgemeines Steigen zum Violett und bei Wolframlampen umgekehrt zu Rot der Intensität zu beobachten ist. Aus dem oben Gesagten geht aber auch hervor, daß das Arbeiten mit der Hefnerkerze zu keiner besonders angenehmen Operation gehört. Deshalb werden in der Laboratoriumspraxis Hilfsnormalien gebraucht. Für das „visuelle“ Photometrieren werden elektrische Metallfadenlampen benutzt, deren Fäden in einer Ebene sich befinden. In der Fig. 1191 ist eine solche Lampe von der Osram-Gesellschaft abgebildet. Im Handel befinden sich Lampen für 20 und 30 Hefnerkerzen; ihre Voltage beträgt etwa 50 Volt. Jeder Lampe wird ein Prüfungsschein nach Wunsch entweder von der Firma oder von der Reichsanstalt mit genauen Gebrauchs-

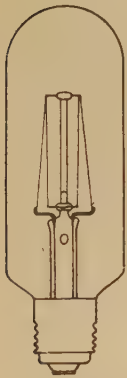


Fig. 1191.
Elektrische
Sekundär-
normalie.

anweisungen beigegeben. Der letztere kostet bedeutend mehr. In den meisten Fällen kann man sich mit dem Prüfungsschein der Firma begnügen. Es gibt auch verschiedene andere Normalien von dieser Art; die Details darüber kann man von der Firma *Köhler* in Leipzig erfahren, die diese Normalien liefert. Eine Hilfsnormalie für die „energetischen“ Messungen besitzen wir noch nicht. Es ist klar, daß man hier die Fadenlampen nicht benutzen kann, da dieselben für die energetischen Messungen zwei Lieferungsstellen der Strahlungsenergie besitzen, nämlich die eine ist der Glühfaden selbst und die andere die erhitzte Glasoberfläche der Birne. Die erste ist zwar konstant, aber die zweite, die den Luftströmungen aller Art ausgesetzt ist, ist es bei weitem nicht und da ihre Ausstrahlung sehr bedeutend ist, so kann diese Normalie keine konstante Strahlung liefern. Es müssen andere Normalien, die auf anderen Prinzipien gebaut werden, zur Verwendung kommen. Die

Ausarbeitung dieser energetischen Strahlungshilfsnormalien ist von dem Verfasser schon in Angriff genommen.

Zum Schluß sei dem Verlag für die schöne Ausstattung des Werkes, meinem Assistenten *Dr. K. Weber* für das Korrekturlesen, meinem Sohne cand. ing. *Maximilian Plotnikow* für das Zeichnen des größten Teiles der Figuren und meinem Kollegen Herrn *Prof. E. Abderhalden* für die freundliche Einladung zur Mitarbeit an seinem trefflichen Handbuch mein verbindlichster Dank ausgesprochen.

Potentiometrische Mikrotitration.

Von Dr. Günther Rienäcker, Freiburg i. Br.

(Mit 12 Abbildungen.)

I. Einleitung.

Die quantitative Bestimmung kleiner Stoffmengen wird vorzugsweise mittels volumetrischer und optischer (z. B. colorimetrischer und nephelometrischer) Methoden durchgeführt, seltener werden gravimetrische Verfahren angewandt, da sie zeitraubender und in der Ausführung meist schwieriger sind. Die Bequemlichkeit der meisten optischen, insbesondere der colorimetrischen Methoden bedingt ihre ausgedehnte Anwendung trotz ihrer relativ großen Fehler; bei genaueren Bestimmungen wird man jedoch die volumetrischen Methoden vorziehen müssen.

Die maßanalytischen Methoden haben in jüngster Zeit durch die Anwendung der elektrometrischen Endpunktsbestimmung einen großen Fortschritt zu verzeichnen, der durch folgende Vorzüge der neuen Methode gegenüber den Farbindikatoren bedingt ist: Es kann in trüben oder stark gefärbten Lösungen gearbeitet werden, es können Reaktionen maßanalytisch verwertet werden, für die Farbindikatoren nicht existieren, die elektrometrischen Methoden sind weitgehend selektiv, sie werden durch Gegenwart anderer Bestandteile häufig nicht gestört, es kann das Herannahen des Endpunktes erkannt werden, wodurch die Titrationssicherheit und häufig auch die Titrationsgeschwindigkeit erhöht wird, und die Endpunktsindikation erfolgt im Äquivalenzpunkt¹⁾, während die Farbindikatoren häufig ein mehr oder weniger großes Überschreiten des Äquivalenzpunktes erfordern. Es liegt auf der Hand, daß gerade bei Titrationen mit verdünnten Lösungen der Verbrauch des Indikators an Maßlösung unter Umständen merkliche Fehler bedingen kann, so daß die elektrometrischen Methoden hier oft den Vorzug verdienen, kann man doch beispielsweise die Reaktion Jod/Thiosulfat noch bei Konzentrationen elektrometrisch verfolgen, bei denen der so empfindliche Stärkeindikator überhaupt nicht mehr anspricht. Im Einzelfalle hängt es naturgemäß von der

¹⁾ Siehe jedoch Abschnitt III.

angestrebten Genauigkeit, der Kleinheit der zu bestimmenden Stoffmengen und der Empfindlichkeit der optischen wie der elektrometrischen Indikation ab, welcher Methode man den Vorzug geben wird. Als Nachteil wird mitunter empfunden, daß die elektrometrischen Methoden die Anwendung einer Apparatur erfordern, jedoch kann man sie leicht mit den Hilfsmitteln des Laboratoriums zusammenstellen, wenn man nicht eine fertig käufliche Meßordnung vorzieht.

Es bestehen zwei Arten der elektrometrischen Bestimmung des Endpunktes einer Titration: Verfolgung der Leitfähigkeit (konduktometrische Titration) und Verfolgung des Potentials (potentiometrische Titration). Es wird hier über die Anwendung der potentiometrischen Methode auf die Bestimmung kleiner Stoffmengen berichtet.

Über die elektrometrischen Methoden im allgemeinen siehe die zusammenfassenden Darstellungen von *Erich Müller*¹⁾, *E. Zintl*²⁾, *I. M. Kolthoff*³⁾, *I. M. Kolthoff* und *N. H. Furman*⁴⁾, *E. Zintl* und *G. Rienäcker*⁵⁾.

II. Theorie der potentiometrischen Endpunktsindikation.

In die Lösung des zu bestimmenden Ions X (Fig. 1192), z. B. des Silberions, tauche eine geeignete Indikatorelektrode I (in unserem Beispiel ein Silberdraht) und der mit einem Elektrolyten gefüllte Heber H einer konstanten Bezugslektrode K (z. B. $Hg/Hg_2 Cl_2/KCl$ oder $Hg/Hg_2 SO_4/H_2 SO_4$) ein. Dann besteht zwischen K und I eine Spannungsdifferenz, die für den Fall der Konzentration $c = 1$ als das Normalpotential ${}_0\varepsilon$ in bezug auf die Vergleichselektrode bezeichnet wird. Für die beliebige Konzentration c beträgt dann der Potentialwert

$$\varepsilon = {}_0\varepsilon + \frac{RT}{nF} \log \text{nat } c,$$

wenn mit R die Gaskonstante, T die Temperatur (abs.), n die Wertigkeit des betreffenden Ions und F die Elektrizitätsmenge 1 Faraday (96 500 Coulomb) bezeichnet wird. Im Verlaufe der Titration ändert sich nun die Konzentration c des Ions X , es möge beispielsweise im Falle einer Fällungstitration durch Überführung

¹⁾ *Erich Müller*: Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse. Dresden und Leipzig 1926.

²⁾ *E. Zintl*: Elektrometrische Maßanalyse. Handb. d. Arbeitsmeth. in der anorg. Chemie von *Stähler-Tiede-Richter*. II. 2. 959.

³⁾ *I. M. Kolthoff*: Konduktometrische Titration. Dresden und Leipzig 1923.

⁴⁾ *I. M. Kolthoff* u. *N. H. Furman*: Potentiometric Titrations. New York 1926.

⁵⁾ *E. Zintl* und *G. Rienäcker*: *Lunge-Berls* Handb. d. chem.-techn. Untersuchungsmethoden (im Druck).

in eine wenig dissoziierte Verbindung entfernt werden (Beispiel: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$). Die Maßlösung (KCl) werde in kleinen, gleichen Anteilen zugesetzt, welche die Konzentration der Silberionen um jeweils dc vermindern. Jeder Zusatz von Maßlösung hat eine Potentialänderung $d\varepsilon$ zur Folge, ihre Abhängigkeit von dc und c (= Konzentration der noch vorhandenen Ionen) wird durch folgende, durch Differenzieren der obenstehenden Gleichung erhaltene Beziehung ausgedrückt:

$$d\varepsilon = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{dc}{c}.$$

$d\varepsilon$ ist also proportional der relativen Konzentrationsänderung. Diese ist zu Beginn der Titration klein, da c noch groß ist, mit abnehmendem c wird $\frac{dc}{c}$ und damit $d\varepsilon$ dauernd größere Werte annehmen. Würde am Äquivalenzpunkte der Wert $c = 0$ werden,

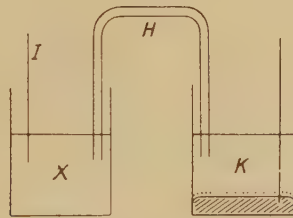


Fig. 1192.

d. h. würden die Silberionen quantitativ aus der Lösung verschwinden, so würde $d\varepsilon = \infty$ werden, selbstverständlich tritt dieser Fall nicht ein, sondern am Äquivalenzpunkt wird c eine dem Wert des Ionenproduktes entsprechende Größe haben, für $\text{Ag}^+ \cdot \text{Cl}^- = 10^{-10}$ wäre c_{Ag} dann $= 10^{-5}$. Bei weiterem Zusatz der Maßlösung (KCl) nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes nimmt c weiter ab, entsprechend ändert sich auch $d\varepsilon$ weiter, jedoch um geringere Beträge, die mit zunehmender Entfernung vom Äquivalenzpunkt immer kleiner werden.

Der Verlauf einer solchen Titration kann in einer Kurve wiedergegeben werden, die die Abhängigkeit der Potentialwerte (auf der Ordinate abgetragen) von der Menge der zugesetzten Maßlösung (Abszisse) darstellt (Fig. 1193 bis 1197). Eine solche Kurve zeigt bei Beginn der Titration einen kleinen Richtungskoeffizienten, der stetig zunimmt, um im Äquivalenzpunkte, dem Wendepunkte der Kurve, seinen größten Wert anzunehmen und darauf wieder stetig abzunehmen. Die Bestimmung des Titrationsendpunktes besteht also im Aufsuchen des Wendepunktes der Potentialkurve, indem

man die maximale Potentialänderung pro gleiche Portion zugesetzter Maßlösung $\left(\frac{d\varepsilon}{d\text{ cm}^3}\right)$ aufsucht. Gegebenenfalls läßt sich dann noch interpolieren (vgl. Abschnitt IV). Je kleiner der Wert des Löslichkeitsproduktes ist, desto größer ist die relative Konzentrationsänderung $\frac{dc}{c}$ am Endpunkte, und also auch $\frac{d\varepsilon}{d\text{ cm}^3}$ (der „Potentialsprung“), desto schärfer ist dieser also zu erkennen.

In ähnlicher Weise lassen sich Oxydations/Reduktionstitionen potentiometrisch verfolgen. Sie beruhen auf Ionenumladung, z. B. $\text{Fe}^{+++} + \text{Ti}^{+++} = \text{Fe}^{++} + \text{Ti}^{++++}$. Hier hängt die Potential-

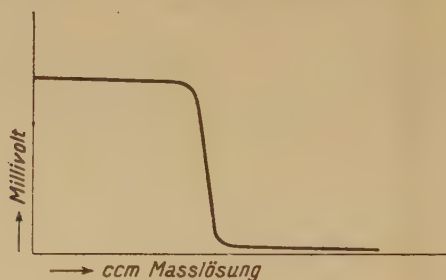


Fig. 1193.

änderung $d\varepsilon$ nach folgender Gleichung von der relativen Konzentrationsänderung der Ferro- und Ferriionen ab:

$$d\varepsilon = \frac{RT}{nF} \left[\frac{d\text{Fi}^{+++}}{\text{Fi}^{+++}} - \frac{d\text{Fi}^{++}}{\text{Fe}^{++}} \right].$$

Zu Beginn der Titration wird die Indikatorelektrode (z. B. Platin) einen stark positiven Potentialwert zeigen, wie er dem Verhältnis $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ bei sehr geringen Ferrokonzentrationen entspricht. Die ersten Tropfen der Maßlösung bewirken eine nur schwache Abnahme der Ferrikonzentration, aber eine sehr große relative Zunahme der Ferrokonzentration und dementsprechend auch eine starke Potentialabnahme, die fortgesetzt schwächer wird, da die relative Änderung der Ferrokonzentration immer geringer wird. In der Nähe des Äquivalenzpunktes nimmt hingegen die Konzentration der Ferriionen prozentisch stark ab, so daß die Potentialänderung wieder größer wird, um im Äquivalenzpunkt mit der größten Änderung den für diesen Punkt charakteristischen Wert von $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ zu erreichen. Auch hier wird nach Überschreiten dieses Punktes das Potential weiter abnehmen, entsprechend der weiteren Konzentrationsverminderung der Ferriionen und der zunehmenden Konzentration an Ti^{+++} . Bestimmend für das Potential

der eingetauchten Elektrode ist außer dem Gleichgewicht Ferri/Ferro auch das Gleichgewicht Ti^{IV}/Ti^{III} ; in der Reaktionsgleichung $Fe^{III} + Ti^{III} = Fe^{II} + Ti^{IV}$ liegt das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der rechten Seite, so daß die Ti^{III} -Ionen erst nach vollendeter Reduktion des Eisens potentialbestimmend werden. Das Normalpotential Titani/Titano liegt bei viel unedleren Werten als das Ferri/Ferro-Potential. Je größer der Unterschied in der Lage der Potentiale ist, desto größer ist auch der Sprung am Endpunkt, desto genauer ist also die Bestimmung durchführbar. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß die Potentialwerte bei Oxydations- und Reduktionsmitteln unter den Bedingungen vieler Titrationen ganz und gar nicht mit den Werten der Normalpotentiale übereinzustimmen brauchen, da sie außerordentlich stark von der Acidität, von der Gegenwart anderer, vor allem komplexbildender Ionen usw. abhängig sind. Vorausberechnungen

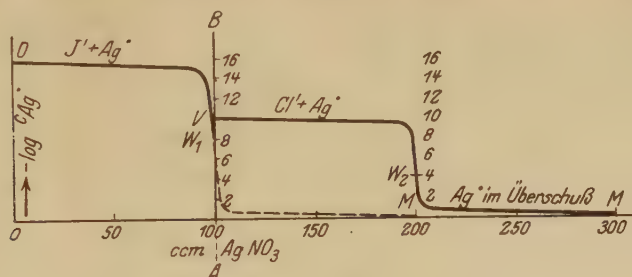


Fig. 1194.

über die Möglichkeit einer Titration sind daher kaum zu machen, die Entscheidung darüber wird durch Versuche getroffen werden müssen.

Sind mehrere Stoffe mit dem gleichen Reagens titrierbar, z. B. Chlorid und Jodid mit Silbernitrat oder Ferrisalz und Cuprisalz mit Chromosulfat, so besteht unter Umständen die Möglichkeit, beide Stoffe in einer einzigen Titration zu bestimmen. Folgende Bedingungen müssen dazu erfüllt sein: Die Potentialwerte, bei denen die Fällung oder Oxydation bzw. Reduktion der verschiedenen Bestandteile erfolgt, müssen so weit auseinander liegen, daß nach beendeter Titration des ersten vor Beginn der Titration des zweiten ein deutlicher Potentialsprung auftritt. Ferner muß die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung genügend groß sein, d. h. in unseren Beispielen müssen die Reaktionen $AgCl + J' = AgJ + Cl'$ (bzw. $Cu + 2Fe^{III} = Cu^{II} + 2Fe^{II}$) genügend rasch verlaufen, an der Einfallsstelle der Maßlösung mit gefällttes $AgCl$ muß sich also mit noch vorhandenem Jodion genügend schnell umsetzen. Fig. 1194 zeigt den Potentialverlauf einer gleichzeitigen Titration von Jodid

und Chlorid in einer Operation; die bis zum ersten Sprung verbrauchte Menge der Silberlösung entspricht dem Jodid, die zwischen dem ersten und zweiten Sprung verbrauchte dem Chlorid.

III. Theorie der potentiometrischen Endpunktsbestimmung bei Mikrotitrationen.

Die Anwendbarkeit der potentiometrischen Endpunktsindikation auf die Mikrotitration setzt voraus, daß der Wendepunkt der Potentialkurve bei Titration kleiner Stoffmengen noch mit genügender Schärfe erkennbar ist und daß dieser Wendepunkt wirklich genau im Äquivalenzpunkte auftritt.

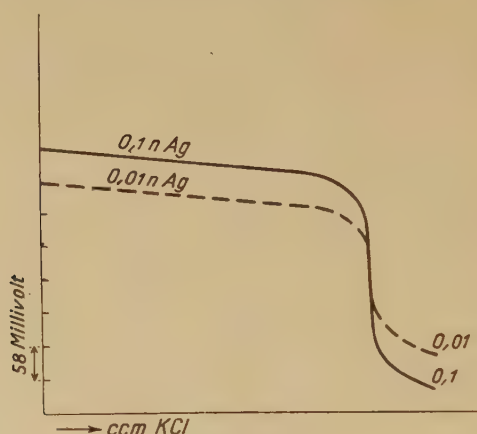


Fig. 1195.

Fig. 1195 zeigt die Potentialkurven für die Titration von 0.1 und 0.01 n-Ag NO₃ mit KCl-Lösung gleicher Konzentration unter der vereinfachenden Annahme, daß sich das Gesamtvolumen während der Titration nicht ändert. In der verdünnteren Silberlösung zeigt die Elektrode naturgemäß ein unedleres Potential als in der konzentrierteren, nach Überschreitung des Äquivalenzpunktes hingegen ein entsprechend edleres Potential, da nach der Gleichung $Ag^+ \cdot Cl^- = \text{Konst.}$ für geringere Cl^- -Konzentrationen c_{Ag} größer ist. Der Potentialsprung am Endpunkte wird bei Titration verdünnter Lösungen also kleiner, der Wendepunkt wird flacher. Das ist allgemein der Fall, und es ergibt sich die Folgerung, daß nur Titrationen mit hinreichend großem und scharfem Potentialsprung auf die Bestimmung kleiner Stoffmengen anwendbar sind. Für Fällungstitrationen einwertiger Ionen läßt sich berechnen¹⁾, daß ein Wendepunkt in der Titrationskurve überhaupt nur dann

¹⁾ E. Zintl und K. Betz: Zeitschr. f. analyt. Chem. **74**, 330 (1928).

auftritt, wenn die Bedingung erfüllt ist : $n = \sqrt{32 \cdot L}$ (n = Normalität), d. h., wenn n mindestens 5.7mal größer ist als die Löslichkeit. Für die Größe des maximalen Potentialsprunges am Endpunkte in Abhängigkeit von der Größe der zugesetzten Portion Maßlösung p , dem Volumen der Lösung v und dem Löslichkeitsprodukt des Niederschlages L ergibt sich die Beziehung¹⁾:

$$\Delta \epsilon_{\max} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{p}{2 \cdot v \cdot \sqrt{L}}.$$

Der Endpunkt kann also um so schärfer erkannt werden, je kleiner das Löslichkeitsprodukt, das Volumen der Versuchslösung,

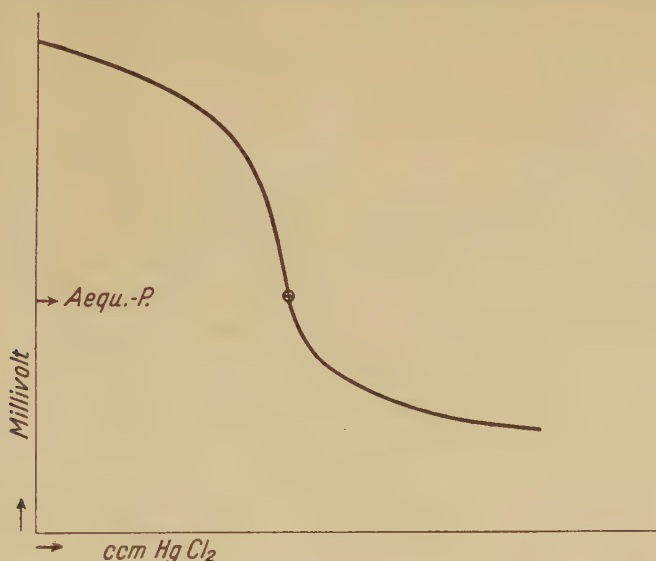


Fig. 1196.

und je größer die zugesetzte Portion der Maßlösung ist. Andererseits darf die Portion nicht zu groß gewählt werden, um noch eine genaue Interpolation zu ermöglichen (siehe die Beschreibung der Ausführung einer Titration im nächsten Abschnitt). Die Verhältnisse liegen noch etwas ungünstiger, als sich nach den theoretischen Berechnungen ergibt, da die Wendepunkte durch Neutralsalzwirkungen und Ionenadsorption noch verflacht werden können¹⁾.

Das Aufsuchen des „Potentialsprunges“ ($\frac{d\epsilon}{d\text{ cm}^3} = \max.$), eventuell unter Anwendung der Interpolation, ist nur dann theoretisch einwandfrei, wenn die Titrationskurve ganz symmetrisch in bezug

¹⁾ E. Lange und E. Schwartz: Zeitschr. f. physik. Chem. **129**. 111 (1927).

auf den Endpunkt verläuft, wenn also pro Portion zugesetzter Maßlösung $d\varepsilon$ vor und nach dem Wendepunkt den gleichen Wert hat.

Das ist nun aber bei denjenigen Reaktionen nicht der Fall, bei denen ein Mol des zu titrierenden Stoffes mehr oder weniger als ein Mol Reagens erfordert. Fig. 1196 zeigt die Titrationskurve einer solchen „asymmetrischen“ Reaktion ($2 J' + Hg^{++} = Hg J_2$). Die gleiche zugesetzte Menge Mercuriion bewirkt vor dem Wendepunkt eine größere Potentialänderung als nach ihm; Fig. 1197¹⁾ (ausgezogene Kurve) zeigt die in noch höherem Grade unsymmetrische Kurve der Reaktion $5 Fe^{++} + MnO_4' + 8 H^+ = 5 Fe^{+++} + Mn^{++} + 4 H_2O$. $d\varepsilon$ ist hier vor dem Wendepunkte viel größer als nachher. Es ergibt sich, daß der Umschlag zu früh erfolgt, wenn ein Mol des

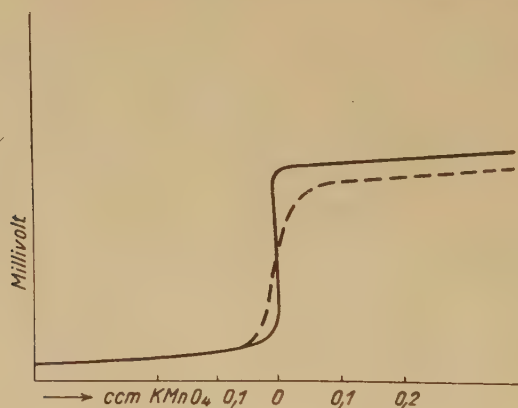


Fig. 1197.

zu titrierenden Stoffes weniger als ein Mol Reagens verbraucht, im anderen Falle erfolgt er zu spät. Der hierdurch bedingte Fehler ist aber so klein, daß er im allgemeinen vernachlässigt werden kann¹⁾, außerdem ist die experimentell gefundene Unsymmetrie nie so groß wie die theoretisch berechnete, da der Reaktionsverlauf nicht dem Schema der obigen Bruttogleichung entspricht, sondern über Zwischenstufen führt. Die gestrichelte Kurve in Fig. 1197 entspricht dem experimentell gefundenen Potentialverlauf, sie ist also symmetrischer, als zu erwarten ist.

Eine andere Fehlerquelle durch Unsymmetrie verdient mehr Beachtung: Das Volumen der Lösung wird durch den Zusatz an Maßlösung während der Titration dauernd vergrößert, dadurch wird eine Unsymmetrie der gefundenen im Vergleich zu der theoretischen Kurve hervorgerufen, die unter Umständen bewirken kann, daß auch bei an sich symmetrischen Reaktionen der Titrations-

¹⁾ F. L. Hahn und M. Frommer: Zeitschr. f. physik. Chem. **127**, 1 (1927); ibid. **133**, 390 (1928).

endpunkt nicht genau mit dem Wendepunkt der Kurve zusammenfällt. Das geht aus folgenden Überlegungen hervor¹⁾:

Ein Zusatz der gleichen Menge Silberion oder Chlorion zum gleichen Volumen einer gesättigten $Ag\ Cl$ -Lösung bewirkt eine gleich große Potentialänderung. Dagegen ist bei der regelrechten Titration das Volumen nachher größer als vorher, die Konzentrationsänderung durch die gleiche zugesetzte Chlorionenmenge zur Silberlösung ist also durch die Verdünnung nach dem Äquivalenzpunkt nicht so groß wie vorher. Um sie wieder gleichzumachen, müßte man um das Doppelte der zugesetzten Reagensmenge eindampfen. Da $Ag' \cdot Cl' = \text{konst.}$ ist, bedingt das eine Abnahme der Silberionen, das Potential würde nach der unedlen Seite verschoben werden, der Wendepunkt tritt etwas vor dem Äquivalenzpunkt auf. Eine Überschlagsrechnung¹⁾ ergibt, daß der dadurch verursachte Fehler sich darstellen läßt durch die Gleichung

$$\Delta cm^3 = 8 \cdot \frac{L \cdot v}{n^2},$$

wenn durch L wieder das Löslichkeitsprodukt, v das Volumen der Lösung am Endpunkt und n die Normalität der Maßlösung bezeichnet wird. Folgender Fehler Δcm^3 berechnet sich beispielsweise für die Titration von Cl' mit Ag' :

$$\begin{array}{lll} v = 100\ cm^3 & n = 0.1 & \Delta cm^3 = 8 \cdot 10^{-6} \\ v = 10\ \text{,,} & n = 0.001 & \Delta\ \text{,,} = 0.008 \\ v = 10\ \text{,,} & n = 0.0001 & \Delta\ \text{,,} = 0.8. \end{array}$$

Es darf also mit 0.0001-n-Lösungen in diesem Falle nicht mehr titriert werden. Hingegen beträgt bei der Bestimmung von J' mit Ag' ($L = 10^{-16}$) bei einem Volumen von $10\ cm^3$ und $n = 0.0001$ der Fehler nur $8 \cdot 10^{-7}\ cm^3$.

Man hat also bei Ausführung potentiometrischer Mikrotitrationsen folgendes zu beachten: Das Volumen der Titrationsflüssigkeit ist zweckmäßig klein zu halten, da dann der Potential sprung ausgeprägter ist, die Maßlösung ist nicht zu stark zu verdünnen, da sonst der Fehler durch Unsymmetrie durch zu große Volumänderung ins Gewicht fallen kann — man bedient sich am besten einer Mikrobürette — und die Portionen der Maßlösung am Endpunkt dürfen bei flachen Wendepunkten nicht zu klein bemessen werden.

IV. Praxis der potentiometrischen Mikrotitration.

A. Die Messung der elektromotorischen Kraft.

Zur Auffindung der größten Potentialänderung bei Zusatz der gleichen Menge Maßlösung muß während der Titration die elektro-

¹⁾ E. Zintl und K. Betz: Zeitschr. f. analyt. Chem. 74. 330 (1928).

motorische Kraft zwischen der Indikatorelektrode und der Vergleichselektrode fortlaufend gemessen werden. Das kann am einfachsten durch Anwendung eines empfindlichen Meßinstrumentes geschehen, z. B. eines Millivoltmeters mit großem Widerstand¹⁾ oder eines Spiegelgalvanometers. Die Ablesung der Ausschläge des Spiegelgalvanometers mit Fernrohr und beleuchteter Skala ist bei längeren Arbeiten ermüdend und anstrengend, es ist zweckmäßiger, die Ausschläge des hochgestellten Galvanometers mittels einer starken Lichtquelle (8-Volt-Autolampe) auf eine Millimeterskala zu projizieren. Bei dieser direkten Spannungsmessung mit Meßinstrument ist darauf zu achten, daß der Widerstand des Meßkreises sehr hoch sein muß, da sonst durch zu hohen Stromverbrauch Konzentrationsänderungen in der Titrierzelle z. B. durch Abscheidung von Ionen stattfinden, die gerade bei Mikrotitrationen zu Fehlern Veranlassung geben können. Außerdem treten leicht

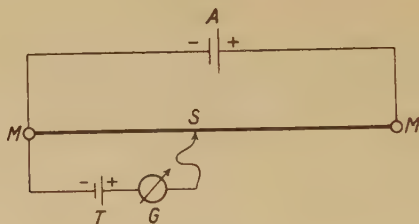


Fig. 1198.

störende Polarisierungseffekte an den Elektroden auf, die ja meist eine geringe Kapazität haben.

Die Stromentnahme aus der Titrierzelle wird vermieden durch Messung der Spannung nach der *Poggendorffschen* Kompensationsmethode. Fig. 1198 erläutert das Prinzip dieser Methode:

MM ist ein einfacher Meßdraht, an den mittels der Hilfsbatterie A eine bekannte Spannung gelegt wird. Die Elektroden der Titrierzelle T sind mit dem einen Ende des Meßdrahtes und über ein empfindliches Galvanometer G mit dem auf dem Meßdraht (Spannungsteiler) verschiebbaren Schleifkontakt S in der Weise verbunden, daß die beiden Spannungen entgegengeschaltet sind (s. Fig. 1198). Bei Verschieben des Schleifkontaktes wird die Nullstellung des Galvanometers dann erreicht, wenn sich die unbekannte Spannung der Titrierzelle zur bekannten der Hilfsbatterie verhält wie der Bruchteil MS zur Gesamtlänge des Drahtes MM . In diesem Falle fließt kein Strom in dem Stromkreis $MTGS$. Zur praktischen Ausführung dieser meist angewandten

¹⁾ Siehe z. B. W. D. Treadwell und L. Weiss: *Helv. Chim. Acta.* **2.** 691 (1919).

Methode sind erforderlich (Fig. 1199): die Hilfsbatterie *A* (zweckmäßig Akkumulatoren, deren Spannung eventuell durch den Regulierwiderstand *R* und das Voltmeter *V* reguliert bzw. kontrolliert werden kann), der Stromwender *W* (Wippe mit Quecksilberkontakten), durch den die Spannung an den Enden von *MM* kommutiert werden kann, der Meßdraht *MM*, in Form eines 1 m langen, geraden, auf einer Millimeterteilung ausgestreckten Drahtes mit Schleifkontakt oder in Form einer Walzenbrücke, und das Nullinstrument *G*. Hierzu dient am besten ein empfindliches Zeigerinstrument mit doppelseitiger Skala von einer ungefähren Empfindlichkeit von 10^{-7} Amp. pro Skalenteil; ein Capillarelektrometer ist ebenfalls zu verwenden, ist aber zeitraubender und nicht fort-

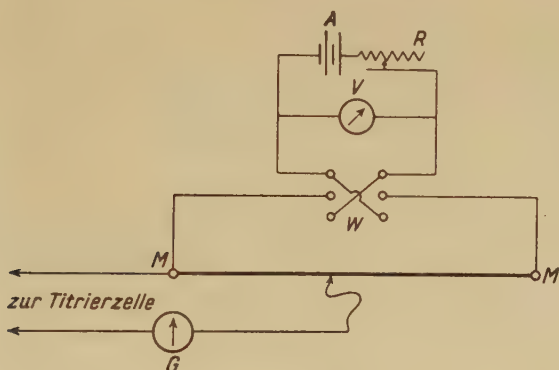


Fig. 1199.

laufend abzulesen und ermüdet das Auge stark. Die Zusammenstellung dieser Anordnung geht aus Fig. 1199 hervor. Die Spannung der Hilfsbatterie stellt man zweckmäßig auf 1 oder 2 Volt ein, dann entspricht 1 mm auf dem Spannungsteiler 1 bzw. 2 Millivolt.

Fertig zusammengestellte und praktisch montierte Meßanordnungen nach dieser Kompensationsmethode sind als „Potentiometer“ im Handel¹⁾, in ihnen sind Hilfsspannung mit Reguliervorrichtung und Spannungsteiler in einem Kasten geschützt vereinigt, es läßt sich mit diesen Anordnungen bequem und rasch arbeiten.

Wenn das Potential am Wendepunkt, das „Umschlagspotential“, bekannt ist, kann man diesen Wert gleich auf dem Meßdraht oder dem Potentiometer einstellen, man braucht dann

¹⁾ Zum Beispiel Potentiometer von *E. Mislowitzer* (Biochem. Zeitschr. **159**, 68 [1925]), Hersteller: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, *Leeds and Northrup Potentiometer* (siehe *Kolthoff und Furman*: Potentiometric Titrations, S. 143 ff.), Potentiometer von *H. S. Roberts* (Journ. Am. Chem. Soc. **41**, 1358 [1919]).

nicht fortlaufend zu kompensieren, sondern titriert, bis der Zeiger des Nullinstrumentes durch die Nullstellung geht. (Methode des „gegengeschalteten Umschlagspotentials“.)

B. Elektroden.

Die Wahl der Indikatorelektrode richtet sich nach der zu bestimmenden Ionenart. Für acidimetrische Titrationsen werden die Wasserstoff- und die Chinhydronelektrode verwandt. Die Wasserstoffelektrode besteht aus platinisiertem Platin, das von Wasserstoff umspült wird, die Chinhydronelektrode aus Platin oder Gold, das in die mit Chinhydron versetzte zu untersuchende Lösung taucht. Es spielt sich hier der Vorgang ab: $C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2(-) = C_6H_4(OH)_2$, es wird also das Oxydations/Reduktionspotential Chinon/Hydrochinon gemessen, das nach dieser Gleichung von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig ist. Die Chinhydron-elektrode ist in stärker alkalischer Lösung (p_{H^+} über 8) nicht mehr zu verwenden, da Hydrochinon durch den Luftsauerstoff oxydiert wird.

Metallionenkonzentrationen werden an einer Elektrode aus dem entsprechenden Metall verfolgt, bei den argentometrischen Methoden z. B. an einer Silberelektrode. Da nach der Beziehung $Ag^+ \cdot Halog.^- = \text{konstant}$ jeder gegebenen Halogenionenkonzentration eine bestimmte Silberionenkonzentration entspricht, so kann die Silberelektrode also auch bei der Titration von Halogenid (Cyanid, Rhodanid, Sulfid) mit Silberion als Indikatorelektrode verwandt werden.

Oxydations/Reduktionsvorgänge werden an einer Indikatorelektrode aus glattem Platin (Platindraht oder Winklersche Netzelektrode) verfolgt. Der Platindraht kann in den Boden des Titriergläschens eingeschmolzen¹⁾ oder bei Verwendung sehr dünner Drähte (0.0085 mm) auf ein Glasröhrchen aufgewickelt werden²⁾.

Als konstante Bezugselektroden sind für alle Zwecke die „Kalomelektrode“ oder die analoge Mercurosulfatelektrode verwendbar. Sie bestehen aus einem Gemenge von reinem Quecksilber und festem Mercurochlorid bzw. Mercurosulfat, in das ein Platindraht taucht, und einer Lösung von Kaliumchlorid bzw. Sulfat oder Schwefelsäure. Die Verbindung mit der Titrierzelle wird durch einen elektrolytischen Stromschlüssel hergestellt, der mit einer indifferenten Zwischenflüssigkeit (KCl , KNO_3 , H_2SO_4 o. dgl.) gefüllt ist. Gebräuchliche Formen sind in Fig. 1200 und 1201 wieder-

¹⁾ A. Benedetti-Pichler: Zeitschr. f. analyt. Chem. **73**, 200 (1928).

²⁾ J. F. King und R. N. Washburne: Journ. Phys. Chem. **30**, 1688 (1926).

gegeben. In Fig. 1200 besteht der elektrolytische Stromschlüssel aus einem capillar ausgezogenen Heberrohr H , an das mittels eines Dreiweghahnes D ein Vorratsgefäß mit Zwischenflüssigkeit angeschlossen ist, dadurch ist ein bequemes Ausspülen der Capillare nach jeder Titration ermöglicht. Die Capillare ist umgebogen, um

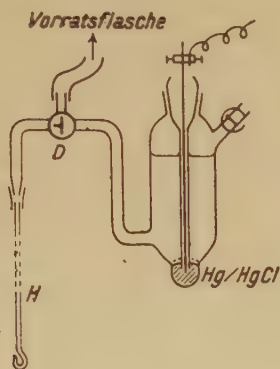


Fig. 1200.

ein Hineindiffundieren der zu titrierenden Lösung noch zu erschweren, der Dreiweghahn ist so gestellt, daß keine direkte Verbindung zur Kalomelzelle besteht, sondern es genügt die capillare

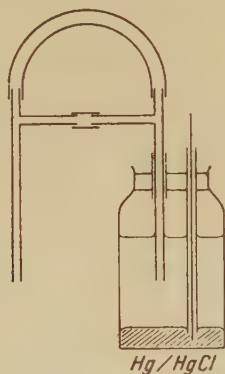


Fig. 1201.

Flüssigkeitshaut zwischen Hahnwand und Küken. So wird eine Verunreinigung der Zelle auf jeden Fall vermieden. In der Anordnung Fig. 1201 ist der Heber herausnehmbar, eine Konvektion ist entweder durch Zusatz von Agar zur Zwischenflüssigkeit vermieden oder durch Verstopfen seiner Schenkel mit Filtrierpapier oder Watte. Auf peinliche Sauberhaltung (öftere Reinigung!) muß geachtet werden.

C. Übrige Einrichtung.

Das Titriergefäß wird klein gewählt, da nach den Erörterungen des Abschnittes III mit Vorteil in kleinem Volumen titriert wird. In das Titriergefäß tauchen die Indikatorelektrode, der Heber der Vergleichselektrode, die Spitze der Mikrobürette¹⁾ und ein mechanischer Rührer, am besten ein elektrisch angetriebener Glasrührer, dessen Tourenzahl reguliert werden kann. Bei Verwendung eines geeigneten Stativs (Schnellektrolysierstativ) kann die Indikatorelektrode in den Rührer eingeschmolzen werden. Die Rührung kann auch durch Durchleiten eines Gasstromes geschehen. Bei Titration luftempfindlicher Lösungen wird das Titriergefäß verschlossen (durchbohrter Gummistopfen oder durchbohrte Gummihäube, sogenannte „Flaschenkappe“) und ein indifferentes Gas (sauerstofffreie Kohlensäure oder Stickstoff) eingeleitet.

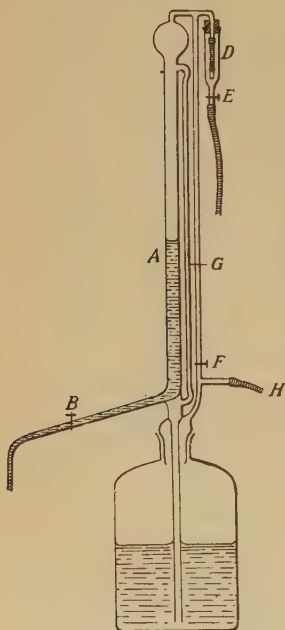


Fig. 1202.

Luftempfindliche Maßlösungen ($TiCl_3$) werden in Vorratsflaschen mit angeschlossener Bürette aufbewahrt. Fig. 1202 gibt eine zweckmäßige und handliche Anordnung²⁾ wieder. Die Füllung der Bürette A geschieht durch Ansaugen der in der Vorratsflasche C befindlichen Maßlösung durch das Bunsenventil D bei geöffnetem Hahn E und geschlossenen Hähnen F und B. Die Maßlösung steigt im Rohr G durch den Druck des bei H angeschlossenen Wasserstoffentwicklers hoch und füllt so die Bürette. Hierauf wird E geschlossen und F geöffnet.

Bei dieser Anordnung wird vermieden, daß die Maßlösung vor dem Eintritt in die Bürette einen gefetteten Hahn passiert und dabei Hahnfett in die Bürette mitnimmt.

Die praktische Ausführung einer Titration gestaltet sich folgendermaßen: Nach dem Einsetzen der Elektroden und Inbetriebsetzen des Rührers wird unter steter Beobachtung der Spannung (Kompensation oder Ablesung am Meßinstrument) so lange Maßlösung zugesetzt, bis die Potentialänderung größer wird und man sich dem Umschlagspotential nähert. Dann setzt man jedesmal gleiche Portionen zu und notiert die Kubikzentimeter zugesetzter Maßlösung und den dazugehörigen Potentialwert (Millivolt oder Skalenteile usw.), bis die Potentialänderungen wieder

¹⁾ Der Zusatz kleiner Volumina wird erleichtert, wenn die capillar ausgezogene Bürettenspitze in die zu titrierende Lösung eintaucht.

²⁾ E. Zintl und G. Rienäcker: Zeitschr. f. anorg. Chem. **161**, 377 (1927).

kleiner werden. Durch Interpolation findet man die maximale Potentialänderung, also den Endpunkt, wie es folgendes Beispiel¹⁾ einer Titration von Bromid mit Silbernitrat zeigt:

1 cm³ 0.001-n-KBr, verdünnt mit 10 cm³ Wasser, titriert mit 0.001-n-AgNO₃.

cm ³ AgNO ₃	mm auf dem Meßdraht	Δ mm pro Portion Maßlösung
0.75	135	4
0.80	131	8.5
0.85	122.5	14.5
0.90	108	27.5
0.95	80.5	Endpunkt, gefunden (interpoliert) 0.92 cm ³ (berechnet 0.92 cm ³)
1.00	71	9.5
1.05	62.5	8.5

D. Besondere Verfahren.

Außer den gebräuchlichsten Verfahren der direkten Spannungsmessung oder der Kompensationsanordnung sind von den übrigen bei potentiometrischen Titrationen benutzten Methoden (siehe die zusammenfassenden Darstellungen) folgende für Mikrotitrationen angewandt worden: An Stelle der Bezugselektrode kann eine „Umschlagselektrode“ verwandt werden; man kann nach der Methode der potentiometrischen Differentialtitration nach Cox verfahren.

Eine Umschlagselektrode ist eine Anordnung, die gegen eine Bezugselektrode das gleiche Potential zeigt, wie es die Versuchslösung beim Potentialsprung aufweisen würde; verbindet man also die Titrierzelle anstatt mit einer Bezugselektrode mit einer entsprechenden Umschlagselektrode, so herrscht zwischen ihnen am Endpunkt das Potential Null, man verbindet die beiden Elektroden über ein Galvanometer miteinander und titriert, bis der Zeiger durch die Nullstellung geht. Die Umschlagselektrode wird am einfachsten hergestellt, indem man eine entsprechende Indikator-elektrode in eine Lösung taucht, die die gleiche Zusammensetzung wie die austitrierte zu untersuchende Lösung hat, im Falle der Chloridbestimmung mit Silber z. B. besteht sie aus AgCl-Suspension in verdünnter Schwefelsäure, in die ein Silberdraht taucht. Es

¹⁾ E. Zintl und K. Betz: Zeitschr. f. analyt. Chem. 74. 330 (1928).

ist darauf zu achten, daß beide Lösungen gleich zusammengesetzt sein müssen, bei manchen Titrationen ist die Anwendung der Umschlagselektrode bedenklich, da das Umschlagspotential häufig durch die Anwesenheit anderer Ionen stark beeinflusst wird. Gut anwendbar bei den argentometrischen Methoden.

Die *Coxs*che Differentialtitration¹⁾ wurde von *F. Lühr* auf die Mikrobestimmung von Silber mit Erfolg angewandt²⁾. Die Endpunktsbestimmung gestaltet sich hier folgendermaßen: Die zu untersuchende Lösung wird halbiert und auf zwei gleiche Titrierbecher verteilt, in die je eine Indikatorelektrode taucht, die beiden Becher sind durch einen elektrolytischen Heber miteinander verbunden. Vor der Titration besteht keine Potentialdifferenz zwischen ihnen. Die Titration erfolgt mittels zweier, mit der gleichen Maßlösung gefüllter Büretten in der Weise, daß man dem einen Gefäß

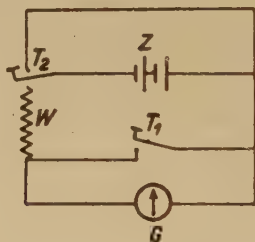


Fig. 1203.

eine gewisse „Vorgabe“, z. B. 0.2 cm^3 , gibt und nun aus beiden Büretten in jedes Titriergefäß die gleichen Portionen zusetzt. Dann ist die eine Titrierzelle der anderen immer um den Betrag der Vorgabe voraus, es besteht also eine Potentialdifferenz zwischen den Elektroden, die dann plötzlich sehr stark ansteigt, wenn die eine Titration gerade den Äquivalenzpunkt überschritten hat, während die andere noch davor ist.

Trägt man die bei den einzelnen Zusätzen gemessenen Potentialwerte in Abhängigkeit von der Menge der zugesetzten Maßlösung auf, so stellt die Kurve die erste Abteilung der normalen Potentialkurve (s. Fig. 1193 bis 1197) dar, der Endpunkt wird durch eine scharfe Spitze markiert, deren Schärfe, und somit auch die Genauigkeit der Titration, von der Kleinheit der Vorgabe abhängt. Die aus beiden Büretten zugesetzte Menge der Maßlösung wird zur Errechnung des Gesamtverbrauches addiert. Zur Ausführung sind erforderlich: Zwei kleine gleiche Titriergefäße, nach *Lühr* Porzellantiegel, die durch einen mit Zwischenelektrolyt + Agar gefüllten

¹⁾ *D. C. Cox*: Journ. Am. Chem. Soc. **47**. 2138 (1925).

²⁾ *F. Lühr*: Diss. Leipzig 1929; siehe auch *F. Weigert* und *F. Lühr*: Naturwiss. **15**. 788 (1927); Zeitschr. f. Elektrochem. **34**. 605 (1928).

Heber verbunden sind, sie sind beide mit einer Rührvorrichtung gleicher Tourenzahl versehen. Die beiden Indikatorelektroden sind über ein Meßinstrument (hochohmiges Millivoltmeter oder nach *Lühr* Spiegelgalvanometer) verbunden, die Schaltung, Fig. 1203 (*Lühr*), gibt die Möglichkeit, zwischen den Titrationen mittels der Taster T_1 und T_2 sowohl die Elektroden der Titrierzellen Z zum Ausgleich etwaiger Spannungsdifferenzen als auch das Spiegelgalvanometer G kurz zu schließen. W sind hochohmige Silitwiderstände (50 000 bis 100 000 Ohm).

V. Anwendungen.

In diese Zusammenstellung sind außer den ausdrücklich als Mikrotitration ausgearbeiteten Methoden auch Verfahren aufgenommen, die nach Angabe der Autoren auch bei größeren Verdünnungen, als sie bei der Makrotitration üblich sind, noch zuverlässige Resultate geben, auch wenn diese Verfahren nicht mit den technischen Hilfsmitteln der Mikroanalyse ausgeführt sind. Die Durchführung solcher Methoden mit dem Rüstzeug des Mikroanalytikers ist dann wohl ohne weiteres möglich und erfolgreich.

Die bis jetzt geringe Zahl der fertig ausgearbeiteten potentiometrischen Mikrotitrationsmethoden wird im Laufe der Zeit sicher vergrößert werden, denn von den zahlreichen Makrotitrationsmethoden genügen sicher noch viele den im Abschnitte III aufgestellten Bedingungen und sind ohne Schwierigkeit auf die Bestimmung kleiner Stoffmengen übertragbar. Es sei ausdrücklich auf die Zusammenstellungen dieser Methoden hingewiesen (s. S. 1914).

1. Chlorid.

Fällungstitation mit Silbernitrat:



Die Titration wird in schwach schwefelsaurer Lösung (ungefähr 0.2-n) bei Zimmertemperatur an einem Silberdraht als Indikatorelektrode ausgeführt, die Potentialwerte stellen sich rasch ein. Bei der Titration geringer Mengen fällt häufig das Silberchlorid nicht aus, sondern bleibt kolloid gelöst. Als untere Grenze der mit guter Genauigkeit bestimmbaren Chloridmenge wird angegeben: 10 bis 20 mg im Liter¹⁾, 0.2 bis 0.4 mg in 10 cm³, mit 0.001-n-Ag NO₃ zu titrieren [Fehler: 0.1 bis 0.5 %²⁾, ³⁾], der Zusatz der Maßlösung muß in Portionen von mindestens 0.3 cm³ erfolgen,

¹⁾ P. Dutoit und G. v. Weisse: Journ. de chim. phys. **9**. 630 (1911).

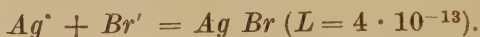
²⁾ E. Zintl und K. Betz: Zeitschr. f. analyt. Chem. **74**. 330 (1928).

³⁾ C. Liebig: Diss. Dresden 1920.

um einen deutlichen Wendepunkt bei diesen Verdünnungen zu erhalten, ein Zusatz von Alkohol zur Verminderung der Löslichkeit hat keinen Erfolg¹⁾. Die Genauigkeit der Titration läßt sich steigern durch Verwendung von Wägebüretten, durch Zurückdrängung der durch Adsorption verursachten Fehler²⁾; Störungen der Potential-einstellung werden durch vollständiges Eintauchen der Silber-elektrode in die Lösung beseitigt, eine geringe Zersetzung des Niederschlages durch Licht wird durch Titration im Dunkeln vermieden³⁾. Über den Einfluß der Gegenwart organischer Stoffe, insbesondere von Schutzkolloiden, auf die Chlorsilbertitration siehe weiter unten.

2. Bromid.

Fällungstitation mit Silbernitrat.



Die Titration wird in analoger Weise wie die Chloridbestimmung ausgeführt, die Lösung soll ungefähr 0.2-n an Schwefelsäure sein. Die Einstellungsgeschwindigkeit ist geringer als bei der Chloridtitration, es muß auf Konstanz der Potentialwerte gewartet werden. Der *AgBr*-Niederschlag neigt mehr als der *AgCl*-Niederschlag zur Adsorption. Entsprechend der geringeren Löslichkeit des Silberbromids ist die Bromidbestimmung in verdünnten Lösungen ausführbar, es lassen sich noch 0.08 bis 0.8 mg Bromid in 10 cm³ genau mit 0.001-n-*AgNO₃* bestimmen¹⁾ ³⁾, bei noch geringeren Konzentrationen wird der Fehler größer, er beträgt bei der Bestimmung von 0.008 bis 0.08 mg in 10 cm³ 2 bis 4%³⁾.

3. Jodid.

Fällungstitation mit Silbernitrat:



a) Titration an der Silberelektrode.

Die Bestimmung des Jodids erfordert besondere Berücksichtigung der starken Adsorptionsfähigkeit des Silberjodids, die Konstanz der Potentialwerte muß sehr sorgfältig abgewartet werden; durch Zusatz von 5% *Ba(NO₃)₂*³⁾ oder von verdünnter Schwefelsäure (wie beim Chlorid oder Bromid) wird der Adsorptionsfehler vermindert. Infolge der geringen Löslichkeit des Silberjodids können noch sehr geringe Jodidmengen genau bestimmt werden: 0.1 mg in 10 cm³ mit 0.001-n-*AgNO₃* (Fehler 0.2 bis 1%),

¹⁾ E. Zintl und K. Betz: l. c.

²⁾ E. Lange und E. Schwartz: Zeitschr. f. Elektrochem. **32**, 240 (1926).

³⁾ C. Liebig: l. c.

0.01 mg mit 0.0001-n- Ag NO_3 (Fehler 4%¹⁾), 0.13 mg im Liter mit 0.001-n- Ag NO_3 ²⁾.

b) Titration an der Jodelektrode³⁾.

Setzt man zu der zu analysierenden Jodidlösung einige Tropfen frisch bereiteter⁴⁾ alkoholischer Jodlösung zu, so kann man an einer eingetauchten Platinelektrode das Oxydations/Reduktionspotential Jod/Jodid gegen eine Bezugselektrode messen. Der Wert dieses Potentials ist abhängig sowohl von der Jod- als auch von der Jodidkonzentration. Erstere ist nun bei einer Fällungstitration des Jodids konstant, so daß das Potential in ganz eindeutiger Weise nur durch die Abnahme der Jodidkonzentration beeinflusst wird, der Äquivalenzpunkt wird durch einen scharfen Sprung angezeigt. Mit Ag NO_3 ist noch 1 mg Jodid genau an der Jodelektrode zu bestimmen³⁾.

Fällungstitration mit $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ⁵⁾ oder Hg Cl_2 .

c) Titration an der Quecksilberelektrode.

Als Quecksilberelektrode wird ein elektrolytisch verquecksilberter Platindraht verwandt⁶⁾, 2.5 mg in 100 cm³ sind mit 0.001-n- Hg Cl_2 noch genau bestimmbar⁶⁾.

d) Titration an der Silberelektrode.

Die Fällung des Jodions mit Mercurion kann an der Silberlektrode verfolgt werden, es sind sehr geringe Jodidmengen auf diese Weise scharf bestimmbar. Die Elektrode spricht gut an, wenn sie vor jeder Titration sorgfältig gereinigt wird. Es lassen sich noch 0.03 mg in 1000 cm³ mit 0.001-n- $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ titrieren²⁾.

e) Titration an der Jodelektrode.

Herstellung der Jodelektrode siehe unter b; als untere Grenze der nach diesem Verfahren bestimmbaren Jodidmenge wird angegeben: 0.6 mg in 100 cm³ mit 0.001-n- $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ⁷⁾ bzw. 1 mg mit 0.1-n- $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ²⁾.

¹⁾ E. Zintl und K. Betz: l. c.; C. Liebig: l. c.

²⁾ F. Kieferle und E. Erbacher: Biochem. Zeitschr. **201**. 305 (1928).

³⁾ I. M. Kolthoff: Rec. trav. chim. **41**. 176 (1922).

⁴⁾ Alte Lösungen enthalten stets Jodid.

⁵⁾ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ist wegen seiner oxydierenden Wirkung (Jodausscheidung) nicht verwendbar.

⁶⁾ I. M. Kolthoff und E. J. A. Verzijl: Rec. trav. chim. **42**. 1056 (1923).

⁷⁾ I. M. Kolthoff: Rec. trav. chim. **41**. 176 (1922).

Oxydimetrische Bestimmung.

f) Oxydation mit $KMnO_4$:

Die Titration wird an einer Platinindikatorelektrode in mindestens 0.13-n-schwefelsaurer Lösung ausgeführt; in Gegenwart größerer Bromid- und Chloridmengen ist diese Methode nicht anwendbar, 0.13 mg Jodid in 1000 cm^3 sind genau zu bestimmen¹⁾.

4. Titration eines Gemisches der Halogenide.

Fällungstitration mit Silbernitrat.

Liegt ein Gemisch der Halogenionen vor, so bereitet die Bestimmung Schwierigkeiten. Bei der Titration von Bromid in Gegenwart von Chlorid z. B. ist naturgemäß der nach vollendeter Bromidtitration auftretende Sprung kleiner als ohne Anwesenheit von Chlorid, da ja die durch überschüssige Maßlösung zugesetzten Silberionen durch die Chlorionen gefällt werden und aus der Lösung weitgehend verschwinden, die Silberelektrode zeigt dann also ein weniger edles Potential als ohne Chloridgegenwart. Eine solche Verflachung des Sprunges ist aber nach den Ausführungen des Abschnittes III höchst ungünstig für die Bestimmung kleiner Stoffmengen. Eine weitere, sehr schwerwiegende Fehlerquelle liegt in der Fähigkeit der Silberhalogenide, miteinander Mischkristalle zu bilden, in unserem Beispiel ($Br - Cl$) enthält das zuerst gefällte Silberbromid stets schon Silberchlorid, so daß stets ein Mehrverbrauch an Maßlösung resultiert. Die Menge des mitgefällten Chlorids hängt natürlich von der Chloridkonzentration der Lösung ab; durch Erhöhung der Löslichkeit des Silberchlorids, z. B. durch Ammoniumcarbonat (oder im Falle der Jodidbestimmung in Gegenwart von Bromid Erhöhung der Löslichkeit des Silberbromids durch Zusatz von Ammoniak) kann der Fehler etwas vermindert werden²⁾. Er ist am größten bei Bromid-Chlorid, etwas kleiner bei Jodid-Bromid; Jodid-Chlorid ist hingegen recht gut bestimmbar, Titrationskurve s. Fig. 1194 (S. 1917).

Gleichzeitige Bestimmung von Chlorid und Bromid bzw. Jodid und Bromid ist mit gutem Ergebnis nur ausführbar, wenn das Verhältnis der Konzentrationen beider Halogenide den Wert 10:1 nicht überschreitet³⁾, Jodid läßt sich noch in Gegenwart der 60fachen Bromidmenge und der 5000fachen Chloridmenge bestimmen^{3) 4)}.

¹⁾ I. M. Kolthoff: Zeitschr. f. analyt. Chem. **64**. 259 (1924); **69**. 374 (1926).

²⁾ J. Pinkhof: Diss. Amsterdam 1919.

³⁾ E. Zintl und K. Betz: l. c.

⁴⁾ F. Kieferle und E. Erbacher: l. c.

Die Bestimmung des Jodids mit Mercurisalz oder Kaliumpermanganat wird durch größere Bromidmengen in gleicher Weise beeinträchtigt, die Gegenwart von Chlorid stört weniger, so konnte noch 0.13 mg Jodid in 100 cm³ bei Anwesenheit von 2.6 g Chlorid bzw. 0.03 mg Jodid in 1000 cm³ bei Anwesenheit von 0.6 g Chlorid nach Methode d) bestimmt werden¹⁾.

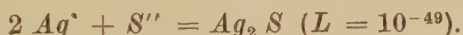
Die gleichzeitige Bestimmung von Chlorid, Bromid und Jodid nebeneinander ist selbst dann, wenn sie in etwa gleichen Mengen vorliegen, in schwach schwefelsaurer Lösung nur mit größeren Fehlern möglich (5 bis 10 % bei z. B. 0.127 mg J', 0.08 mg Br', 0.035 mg Cl' ²⁾).

5. Silber.

a) Fällungstitation mit Halogenid.

Die Fällung der Halogenide mit Silbernitrat läßt sich ohne weiteres umgekehrt zur Titration des Silbers benutzen. Mengen über 1 mg in 10 cm³ wird man der rascheren und störungsfreieren Titrationsmöglichkeit wegen mit Chlorid bestimmen, geringere (0.01 mg in 10 cm³) mit Bromid³⁾ oder Jodid⁴⁾ ⁵⁾. Mit Jodid ist auch Silberchlorid⁴⁾ oder organisch gebundenes Silber zu erfassen (siehe weiter unten). Die im Abschnitte IV beschriebene Differentialtitrationmethode wurde zum Zwecke der Silberbestimmung mit Jodid ausgearbeitet, 0.01 mg sind noch scharf, 0.001 mg (mit 0.0001-n-KJ) noch größenordnungsmäßig bestimmbar⁶⁾.

b) Fällungstitation mit Sulfid.



Die Titration mit Natriumsulfid an der Silberelektrode ist dann der Titration mit Halogenid vorzuziehen, wenn es sich um die Bestimmung komplex gebundenen Silbers handelt⁷⁾.

6. Titration der Halogenide und des Silbers in Gegenwart organischer Substanzen.

Silberion wird von vielen organischen Körpern teils adsorbiert (insbesondere von Kolloiden), teils chemisch gebunden, z. B. von

¹⁾ F. Kieferle und E. Erbacher: 1. c.

²⁾ E. Zintl und K. Betz: 1. c.

³⁾ C. Liebig: Diss. Dresden 1920.

⁴⁾ I. M. Kolthoff und O. Tomicek: Rec. trav. chim. **44**, 103 (1925).

⁵⁾ K. v. Neergaard: Arch. exp. Path. u. Pharm. **109**, 164 (1925).

⁶⁾ F. Lühr: Diss. Leipzig 1929.

⁷⁾ K. v. Neergaard: Arch. exp. Path. u. Pharm. **107**, 337 (1925).

Albumin¹⁾, Casein²⁾, Proteinen usw.³⁾, Eiweiß und Blut⁴⁾ usw. Die wirksame Silberionenkonzentration wird dadurch herabgesetzt, der Potentialsprung am Endpunkt kann mehr oder weniger verflacht, wenn nicht ganz zum Verschwinden gebracht werden, je nachdem, wie weit z. B. die Adsorption reversibel ist, so daß eine Titration unter Umständen unmöglich wird. Ferner wird durch Schutzkolloidwirkung das Silberhalogenid am Ausflocken verhindert, das disperse Silberhalogenid hat aber eine größere Löslichkeit als große Partikeln, so daß auch hierdurch eine Verflachung des Sprunges erfolgt⁵⁾.

In vielen Fällen ist eine Bestimmung in Gegenwart von Kolloiden ausführbar, z. B. in Anwesenheit von Stärke in saurer Lösung [Chlorid⁶⁾, Gelatine usw. [Silber in Solpräparaten mit Chlorid⁵⁾], Serum [0.4 mg Chlorid mit 0.01-n-*AgNO*₃⁷⁾], Harn [Jodid⁸⁾], auch Chlorid in Milch ist bestimmbar, da das Eiweiß mit Salpetersäure gerinnt⁹⁾.

Die Bestimmung des Silbers (z. B. in Solpräparaten wie Kollargol) wird unter diesen Umständen vorteilhaft mit Jodid in saurer Lösung ausgeführt, da sich wegen des geringen Löslichkeitsproduktes des Silberjodids das an Protein gebundene Silber mit Jodid umsetzt nach



entsprechend wird auch das hier immer vorhandene Silberchlorid mit erfaßt. Nach Lühr¹⁰⁾ wird die Genauigkeit der Silberbestimmung auch mittels Jodid durch Anwesenheit von Gelatine vermindert.

In manchen Fällen ist aber eine Entfernung des Eiweißes nicht zu umgehen, so geben Mislowitzer und Vogt¹¹⁾ an, daß im Blut und Serum das Chlorid nicht direkt titrierbar sei, nach ihrer Vor-

¹⁾ G. Galeotti: Zeitschr. f. physiol. Chem. **42**. 330 (1904).

²⁾ F. Röhmnn und L. Hirschstein: Beitr. z. chem.-phys. Path. **3**. 288 (1902).

³⁾ H. Sella und W. Thiessenhusen: Zeitschr. f. angew. Chem. **37**. 837 (1924); Th. Paul: Zeitschr. f. Elektrochem. **18**. 521 (1912).

⁴⁾ K. v. Neergaard: Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **100**. 162 (1923); **108**. 295 (1925).

⁵⁾ W. D. Treadwell, S. Janett und M. Blumenthal: Helv. Chim. Act. **6**. 513 (1923).

⁶⁾ I. M. Kolthoff und O. Tomicek: Chem. Weekbl. **21**. 106, 124 (1924).

⁷⁾ E. Zintl und K. Betz: Zeitschr. f. analyt. Chem. **74**. 330 (1928).

⁸⁾ P. Dutoit und G. v. Weisse: Journ. chim. phys. **9**. 630 (1911).

⁹⁾ F. Liebert: Chem. Weekbl. **21**. 167 (1924).

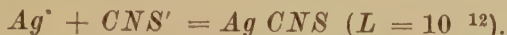
¹⁰⁾ F. Lühr: Diss. Dresden 1929.

¹¹⁾ E. Mislowitzer und M. Vogt: Biochem. Zeitschr. **159**. 80 (1925); E. Zintl und K. Betz (siehe oben) erhalten bei der Chloridbestimmung im Serum nach Euteiweißung die gleichen Werte wie ohne Entfernung des Eiweißes, in beiden Fällen ist der Potentialsprung scharf.

schrift wird die Enteiweißung zweckmäßig folgendermaßen ausgeführt: Man läßt 1 cm^3 des auf das Zehnfache verdünnten Blutes in 5 cm^3 siedender 2%iger Monokaliumphosphatlösung einlaufen, nach dem Erkalten wird mit drei bis fünf Tropfen 20%iger Salpetersäure angesäuert und titriert. Eine Bestimmung von Chlorid in Hühnereiweiß, Pepton ist ohne Enteiweißung nicht durchzuführen¹⁾, ebenso scheitert die Bestimmung von sehr wenig Jodid neben viel Chlorid (s. S. 1932, 1933) mit AgNO_3 oder $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ in der Milch²⁾.

7. Rhodanid.

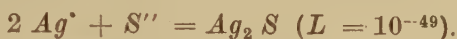
Fällungstitration mit Silbernitrat.



Die Bestimmung (Silberelektrode) wird durch einen Zusatz von 1% Bariumnitrat günstig beeinflusst, die Resultate sind genau bis zu einer Konzentration von 6 mg in 1000 cm^3 ³⁾.

8. Sulfid.

a) Fällungstitration mit Silbernitrat.



An der Silberelektrode ist Sulfid mit Silbernitrat, auch mit ammoniakalischem Silbernitrat⁴⁾, noch in sehr geringen Mengen bestimmbar, allerdings beträgt der Fehler bei einer Konzentration von 1.6 mg im Liter 10%⁵⁾. Die Titration kann an einer „Umschlagselektrode“ (s. S. 1927) aus Silber in suspendiertem Silbersulfid unter Verwendung eines Millivoltmeters als Spannungszeigers durchgeführt werden⁵⁾. Die Anwesenheit von Sulfit, Sulfat, Thiosulfat und Polysulfid stört die Bestimmung nicht⁴⁾.

b) Fällungstitration mit Bleinitrat.



Die Titration wird an einer Silberelektrode in einer Kohlendioxydatmosphäre zur Verhinderung der Oxydation ausgeführt. 0.16 mg in 10 cm^3 sind mit 0.001-n- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ gut bestimmbar. Hühnereiweiß und sekundäres Natriumphosphat stören nicht⁶⁾.

¹⁾ F. Liebert: Chem. Weekbl. **21**. 167 (1924).

²⁾ F. Kieferle und E. Erbacher: l. c.

³⁾ A. Rudolph: Diss. Dresden 1922; siehe Erich Müller: Elektrometrische Maßanalyse. 4. Aufl. 1926. S. 126.

⁴⁾ H. H. Willard und F. Fenwick: Journ. Am. Chem. Soc. **45**. 645 (1923).

⁵⁾ W. D. Treadwell und L. Weiss: Helv. Chim. Acta. **2**. 691 (1919).

⁶⁾ W. D. Treadwell und W. Eppenberger: Helv. Chim. Acta. **11**. 1035 (1928).

c) Fällungstitation mit Mercurichlorid.



Als Indikatorelektrode dient die Quecksilberelektrode (siehe Jodid, Methode c, S. 1931), die Titration wird in alkalischer Lösung ausgeführt. Nach *Kolthoff* und *Verzijl* erhält man genauere Resultate als bei der Bestimmung mit Silbernitrat, der Fehler beträgt bei einer Konzentration von 16 mg im Liter 2 bis 3%, Chlorid, Sulfat, Sulfid und Thiosulfat stören nicht¹⁾.

9. Hypochlorit und Hypobromit.

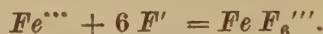
Reduktion mit arseniger Säure.



In alkalischen, auch bicarbonatalkalischen Lösungen wird noch bei der Titration von 0.001-n-Lösungen ein scharfer Sprung am Äquivalenzpunkte (Platinelektrode) erhalten²⁾.

10. Fluorid.

Titration mit Ferrisalz.



Die Titration wird an einer Platinelektrode ausgeführt, an der das Oxydations/Reduktionspotential Ferri/Ferro gemessen wird. Solange überschüssiges Fluorid vorhanden ist, wird Ferriion als FeF_6''' komplex gebunden und so „maskiert“; der erste Tropfen überschüssigen Ferrisalzes bewirkt einen starken Potentialanstieg. Die Potentiale stellen sich gut ein, wenn man eine platinierete Platinelektrode verwendet, die in Ferrichloridlösung aufbewahrt wird. Man verfährt folgendermaßen: Die Fluoridlösung wird in einer Platinschale gegen Phenolphthalein neutralisiert, in das Titriergefäß übergespült, mit Natriumchlorid gesättigt und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt (Volumen klein halten!). Es wird mit 0.033 molarer Ferrichloridlösung titriert, die etwas Ferrosalz enthält; zur Verhinderung der Oxydation des Ferrosalzes in der Fluoridlösung während der Titration wird die Luft durch durchgeleitetes Kohlendioxyd ferngehalten, das zugleich die Lösung auf die günstigste Acidität ($p_H = 4 - 5$) bringt. In kleinem Volumen sind so noch 1 mg Fluorion auf 0.05 mg genau bestimmbar, bei 0.1 mg ist der Sprung noch erkennbar, bei stärkeren Verdünnungen nicht mehr³⁾.

¹⁾ *I. M. Kolthoff* und *E. J. A. Verzijl*: Rec. trav. Chim. **42**. 1056 (1923).

²⁾ *Cüppers*: Diss. Dresden 1924; siehe *Erich Müller*: Elektrometrische Maßanalyse. 4. Aufl. 1926. S. 177, 179; *W. D. Treadwell*: Helv. Chim. Acta. **4**. 396 (1921).

³⁾ *W. D. Treadwell* und *A. Köhl*: Helv. Chim. Acta. **8**. 500 (1925); **9**. 470 (1926).

11. Jod/Thiosulfat.



An der Platinelektrode kann der Endpunkt dieser Reaktion noch erkannt werden bei Jodkonzentrationen, bei denen die Jodstärkeindikation versagt (z. B. 0.1 mg in 10 cm³), so können jodometrische Bestimmungen sehr geringer Mengen Oxydations- oder Reduktionsmittel ausgeführt werden. Die Titration wird zur Vermeidung von Jodverlusten im geschlossenen Gefäß ausgeführt, die Potentiale stellen sich nur langsam ein¹⁾.

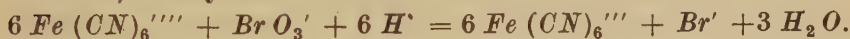
12. Ferrocyamid.

a) Oxydation mit Permanganat.



Die Titration wird in salzsaurer oder schwefelsaurer (0.3-n)²⁾ Lösung an einer Platinelektrode ausgeführt, der Sprung ist in schwefelsaurer Lösung schärfer, die Resultate sind genau³⁾, noch in Verdünnungen von 0.0007molar gute Ergebnisse²⁾.

b) Oxydation mit Kaliumbromat.



In 3- bis 5%iger Salzsäure an der Platinelektrode (Platinnetz) gute Ergebnisse, mit 0.001-n-KBrO₃ Fehler 0.5%⁴⁾.

13. Eisen.

a) Oxydation von Ferroion zu Ferriion mit Permanganat.



Diese geläufige Eisentitrationsmethode ist unter Zuhilfenahme der potentiometrischen Endpunktsindikation (Platinelektrode) noch mit 0.001-n-KMnO₄ mit einem Fehler von 1% ausführbar⁵⁾.

b) Oxydation von Ferroion zu Ferriion mit Bichromat.



An der Platinelektrode unter Fernhaltung des Luftsauerstoffes [Durchleiten von CO₂⁶⁾] lassen sich sehr geringe Ferrosalz-

¹⁾ Erich Müller: Elektrometrische Maßanalyse. 4. Aufl. 1926. S. 185.

²⁾ I. M. Kolthoff: Rec. trav. chim. **41**. 343 (1922).

³⁾ E. Müller und H. Lauterbach: Zeitschr. f. analyt. Chem. **61**. 398 (1922).

⁴⁾ I. M. Kolthoff und J. J. Vleeschhouwer: Rec. trav. chim. **45**. 925 (1926).

⁵⁾ I. M. Kolthoff: Zeitschr. f. analyt. Chem. **69**. 374 (1926).

⁶⁾ Bei Durchleiten ist ein mechanischer Rührer überflüssig. Das Kohlendioxyd muß von den immer vorhandenen Sauerstoffspuren sorgfältig befreit

mengen genau mit Bichromat titrieren, es wird in 20- bis 25 %iger Schwefelsäure oder 20 %iger Salzsäure bei Zimmertemperatur gearbeitet. So wurden noch 0.3 mg Eisen in 10 cm³ mit 0.0005-n-K₂Cr₂O₇ bestimmt¹⁾. In Anlehnung an die Methode von J. Knop²⁾ kann die Bestimmung auch sehr exakt in phosphor- und schwefelsaurer Lösung unter Zusatz von Ferrisalz ausgeführt werden, es sind so 0.12 mg Eisen bei einem Endvolumen von 5 cm³ mit 0.004-n-Bichromat auf 0.0011 mg (= 0.005 cm³ Bichromat) genau bestimmt worden³⁾. Salpetersäure darf nicht zugegen sein. Ferrisalz stört selbst in großen Mengen nicht, so daß man auf diese Weise den Ferrohalt von Ferriverbindungen bestimmen kann¹⁾. Liegt das zu bestimmende Eisen als Ferrisalz vor, so kann es entweder mit dreiwertigem Titan, oder Zinnchlorür direkt titriert werden (siehe Methoden d und e) oder es wird in heißer salzsaurer Lösung mit überschüssigem Zinnchlorür (auch mit Titan, siehe Methode c) reduziert und mit Bichromat titriert. Ein erster Potentialsprung zeigt die Oxydation des überschüssigen Zinnchlorürs an, der zweite die beendete Eisentitration. Die zwischen beiden Sprüngen verbrauchte Menge der Maßlösung entspricht dem Eisen¹⁾. Die Titration ist auch gut nach der Methode des gegengeschalteten Umschlagspotentials ausführbar (s. S. 1923). Der Überschuß an Zinnchlorür kann auch in der üblichen Weise durch Mercurichlorid unschädlich gemacht werden³⁾.

c) Oxydation von Ferroion zu Ferriion mit Kaliumbromat.



In stark salzsaurer Lösung (20 %ig) ist diese Bestimmung an einer Platinelektrode in der Hitze oder bei 20° mit n/800-KBrO₃ genau auszuführen, man titriert schneller nach der Methode des gegengeschalteten Umschlagspotentials (s. S. 1923), welches +830 bis 840 Millivolt gegen die Kalomelektrode beträgt. Liegt das Eisen in dreiwertiger Form vor, so wird es in der Hitze zuvor mit überschüssigem Titanchlorid reduziert (siehe Methode d, Luftabschluß!), bei der Titration mit Bromat erhält man dann zwei Sprünge, den ersten nach der Oxydation des überschüssigen Titans (Umschlagspotential + 345 Millivolt), den zweiten nach Oxydation des Ferri-

werden, z. B. durch Pyrogallol, Kupfer oder Chromchlorür, das man sich in den Waschflaschen durch Reduktion von Bichromat mit Zink und Salzsäure selbst bereiten kann.

¹⁾ J. C. Hostetter und H. S. Roberts; Journ. Am. Chem. Soc. **41**. 1337 (1919).

²⁾ J. Knop; ibid. **46**. 263 (1924).

³⁾ A. Benedetti-Pichler; Zeitschr. f. analyt. Chem. **73**. 200 (1928).

salzes. Da Titanlösungen meist eisenhaltig sind, muß der Eisengehalt im Blindversuch ermittelt werden und eine entsprechende Korrektur angebracht werden. Nach dieser Methode wurden noch 0.014 mg Eisen in einem Volumen von ungefähr 3 bis 5 cm³ auf einige Prozent genau bestimmt¹⁾.

d) Reduktion von Ferriion zu Ferroion mit Titan(3)salz.



Die Maßlösung [Ti₂(SO₄)₃] ist luftempfindlich und muß unter Luftabschluß (Wasserstoff) aufbewahrt werden. Die Bürette wird direkt an die Vorratsflasche angeschlossen, eine zweckmäßige und handliche Anordnung wurde auf S. 1926 beschrieben. Die Einstellung erfolgt gegen 0.001-n-Ferrisalz. Die Titration wird in heißer 20 %iger Schwefelsäure ausgeführt, eingeleitetes Kohlendioxyd (siehe Methode b) hält den Luftsauerstoff fern, der in der Titrationsflüssigkeit gelöste Luftsauerstoff muß durch Auskochen ausgetrieben werden. Der Äquivalenzpunkt wird durch einen scharfen Sprung angezeigt, 0.5 mg Eisen sind so noch mit einer Genauigkeit von 0.2 bis 0.3 % zu bestimmen²⁾. Potentialeinstellung gut.

e) Reduktion von Ferriion zu Ferroion mit Zinnchlorür.



Anstatt Ferrisalz mit überschüssigem Zinnchlorür zu reduzieren und dann mit Bichromat zu titrieren (siehe Methode b), ist auch die direkte Titration kleiner Ferrimengen (z. B. in Ferrosalzen) in heißer 20 %iger Salzsäure mit 0.005-n-Sn Cl₂ ausführbar³⁾. Potentialeinstellung sehr langsam.

f) Bestimmung des Eisens im Blut und Serum.

Nach Methode c: 0.2 bis 0.5 cm³ des Blutes oder Serums werden in einem Porzellantiegel mit 0.2 cm³ 25 %igem Ammoniak gefällt⁴⁾, vorsichtig eingedampft, verkohlt, nochmals mit Ammoniak versetzt, getrocknet und schwach gegläht. Der Glührückstand wird in 2 cm³ Salzsäure gelöst, in das Titriergefäß übergespült und nach Methode c nach vorheriger Reduktion durch Titantrichlorid mit

¹⁾ E. Mislowitzer und W. Schaefer: Biochem. Zeitschr. **163**. 203 (1926).

²⁾ J. F. King und R. N. Washburne: Journ. Physic. Chem. **30**. 1688 (1926).

³⁾ J. C. Hostetter und C. Roberts: l. c.

⁴⁾ Wenn die Fällung unterlassen wird, verflüchtigt sich etwas Eisen beim Veraschen.

Kaliumbromat titriert. In 0.2 bis 0.5 cm^3 Blut wurden so beispielsweise 0.05 bis 0.1 mg Eisen gefunden¹⁾.

Nach Methode d: 5 cm^3 Blut werden eingedampft, auf 150° erhitzt, dann mit 10 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure gekocht, nach dem Abkühlen mit 1 cm^3 Überchlorsäure versetzt, wieder zum Sieden erhitzt, bis die Lösung, eventuell nach mehrmaligem Zusatz von Überchlorsäure, schwach gelb geworden ist. Die konzentrierte Schwefelsäure wird dann abgeraucht, das ausgeschiedene Ferri-sulfat auf dem Dampfbad in 20 cm^3 20%iger Schwefelsäure gelöst und heiß mit zirka 0.002-n- $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ ²⁾ (1 cm^3 entspricht ungefähr 0.1 mg Fe) titriert³⁾.

14. Arsen.

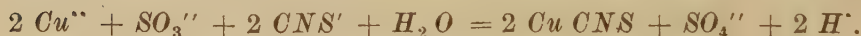
Oxydation von Arsen (3) zu Arsen (5) mit Kaliumbromat.



In 10%iger Salzsäure an einer Platinelektrode lassen sich in einem Volumen von 5 bis 10 cm^3 0.02 mg Arsen mit 0.001-n-Bromat auf 0.2%, 0.002 mg auf 8% genau bestimmen; die Bestimmung reicht also fast bis an die Empfindlichkeitsgrenze der Marshschen Probe heran. Das Umschlagspotential beträgt ungefähr + 260 Millivolt gegen die Kalomelektrode, der Sprung ist scharf, sein Herannahen ist häufig schwer zu bemerken. Kupferion stört nicht, so daß kleine Arsenmengen im Kupfer so bestimmt werden können⁴⁾. Eine analoge Mikrobestimmung des Antimons wird sich sicher auch durchführen lassen⁵⁾.

15. Kupfer.

Fällungstitation mit Rhodanid.



Kupferlösung wird nach Zusatz von Bisulfit mit Rhodanid an der Kupferelektrode titriert, die Methode führt unter Einhaltung folgender Bedingungen zu guten Resultaten: Die Titration muß bei 70° ausgeführt werden, da sonst die Kupferelektrode nicht gut anspricht; der Zusatz von Bisulfit darf erst erfolgen, nachdem die Lösung auf 70° erhitzt worden ist; es muß rasch titriert werden,

¹⁾ E. Mislowitzer und W. Schaefer: l. c.

²⁾ Ti (3) wird unter den Bedingungen der Titration durch Überchlorsäure nicht oxydiert.

³⁾ J. F. King und F. H. Howard: The Journ. of biolog. Chem. **75**, 27 (1927).

⁴⁾ E. Zintl und K. Betz: Zeitschr. f. analyt. Chem. **74**, 330 (1928).

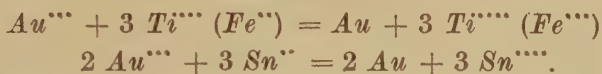
⁵⁾ Makrobestimmung mit Kaliumbromat: E. Zintl und H. Wattenberg: Ber. **56**, 472 (1923).

damit sich kein Cuprocuprisulfit ausscheidet, am besten wird nach der Methode des gegengeschalteten Umschlagspotentials gearbeitet, es beträgt — 0.166 Volt gegen Normalkalomel. Noch 0.001molare Kupferlösungen sind so titriert worden¹⁾.

Die potentiometrische Kupferbestimmung mit Chromchlorür in salzsaurer Lösung²⁾ wird sich zweifellos ebenfalls zur Bestimmung kleiner Kupfermengen eignen.

16. Gold.

Reduktion von Aurisalz zu Goldmetall mit Titantrichlorid³⁾, Ferrosulfat⁴⁾ oder Zinnchlorür⁵⁾.



Ausführung in salzsaurer Lösung an einer Platinelektrode, mit Titantrichlorid und Zinnchlorür bei 75°, mit Ferrosulfat bei Zimmertemperatur. Bezüglich Aufbewahrung der sauerstoffempfindlichen Maßlösungen und Luftabschluß siehe Eisen Methode *d*. Um das Gold vollständig in der dreiwertigen Stufe vorliegend zu haben, wird vor der Titration unter potentiometrischer Kontrolle mit etwas Chlorwasser oder Kaliumbromat versetzt, dann tritt bei der Titration nach Reduktion des überschüssigen Zusatzoxydians ein erster Potentialsprung auf, ein zweiter nach beendeter Goldreduktion; der Sprung ist sehr scharf, so daß die Bestimmungen mit großer Genauigkeit ausführbar sind. Einige Milligramm lassen sich mit einem Fehler von weniger als 1% bestimmen, 0.34 mg Au wurden mit Zinnchlorür mit einem Fehler von 5% titriert.

17. Platin.

Reduktion von Platin (4) zu Platin (2) mit Zinnchlorür.



In der beim Gold beschriebenen Weise läßt sich auch Platin mit Zinnchlorür titrieren; noch 0.4 mg Platin wurden auf 5% genau bestimmt⁶⁾.

¹⁾ Zschunke: Diss. Dresden 1925; siehe Erich Müller: Elektrometrische Maßanalyse. 4. Aufl. 1926. S. 128 f.

²⁾ E. Zintl und G. Rienäcker: Zeitschr. f. anorg. Chem. **161**. 374 (1927).

³⁾ E. Zintl und A. Rauch: Zeitschr. f. anorg. Chem. **147**. 256 (1925).

⁴⁾ E. Müller und F. Weisbrod: *ibid.* **156**. 17 (1926); **169**. 394 (1927).

⁵⁾ E. Müller und R. Bennewitz: *ibid.* **179**. 113 (1929).

⁶⁾ E. Müller und R. Bennewitz: l. c.

18. Reduzierende Zucker.

Potentiometrische Bestimmung auf Grund der Fehlingschen Reaktion.

a) Direkte Methode¹⁾.

Prinzip: Alkalische Kupferlösung (Fehlingsche Lösung) von bekanntem Gehalt wird mit der zu untersuchenden Zuckerlösung titriert, nach vollendeter Reduktion von $Cu(2)$ zu $Cu(1)$ tritt ein scharfer Sprung auf.

Ausführung: In zwei kleine Gläschen, die mit einem elektrolytischen Heber verbunden sind und in die je eine Platinelektrode taucht, wird je 1 cm^3 Fehlingscher Lösung eingemessen (Zusammensetzung: I. 3.95 g Kupfersulfat in 500 cm^3 , II. 19.75 g Kaliumnatriumtartrat + 7.4 g Natriumhydroxyd in 500 cm^3), das eine Gläschen dient als Bezugselektrode anstatt der Kalomелеlektrode. Zu dem zum Sieden erhitzten Inhalt des anderen Glases wird aus der Mikrobürette die Zuckerlösung zugesetzt, bis der Potentialsprung auftritt. Zweckmäßig macht man eine orientierende Titration mit Portionen von 0.1 cm^3 , bei der endgültigen Titration setzt man in der Nähe des Endpunktes die Zuckerlösung nur in Portionen von 0.02 cm^3 zu. Der Potentialsprung ist scharf. Die Zuckerlösung enthält zweckmäßig 1 mg im Kubikzentimeter. 3 bis 5 mg Zucker wurden so mit einer Abweichung von $\pm 1\%$ bestimmt, zur Bestimmung geringerer Mengen verfährt man so, daß der Zucker direkt in das Titrationsgefäß gegeben wird, dann (überschüssige) Fehlingsche Lösung zugesetzt, zum Sieden erhitzt und mit Standardglucoselösung (1 mg/cm^3) zurücktitriert wird. So kann noch 0.05 mg Zucker bestimmt werden.

Bei Vorhandensein reiner Präparate kann diese Methode zur Identifizierung der Zucker dienen, dazu werden folgende Äquivalente angegeben:

	1 mg Kupfer entspricht Milligrammen Zucker	1 mg Zucker entspricht Milligrammen Kupfer
d-Glucose	0.635	1.574
d-Mannose	0.638	1.567
d-Galaktose	0.770	1.298
d-Fructose	0.679	1.472
Maltose	1.019	0.981
Lactose	1.884	0.884
Invertzucker	0.657	1.522

¹⁾ J. B. Niederl und R. H. Müller: Journ. Am. Chem. Soc. **51**, 1356 (1929); als Makromethode zuerst angegeben von W. L. Dagget, A. W. Campbell und J. L. Whitman: ibid. **45**, 1043 (1923).

b) Indirekte Methode¹⁾.

Prinzip: Alkalische Kupferlösung wird mit Zucker reduziert, das entstandene einwertige Kupfer mit Ferrisalz oxydiert, das entstandene Ferrosalz mit Kaliumbromat titriert (siehe Eisen, Methode b).

Lösungen: Kupferlösung: 72 g Natriumcitrat, 5.4 g Natriumhydroxyd, 1.68 g Kupfersulfat in 200 cm³, Bestandteile einzeln lösen und in dieser Reihenfolge mischen. Eisenlösung: 25 cm³ einer Lösung von 50 g Ferrisulfat + 200 g Schwefelsäure in 1000 cm³ werden mit 225 cm³ konzentrierter Salzsäure gemischt.

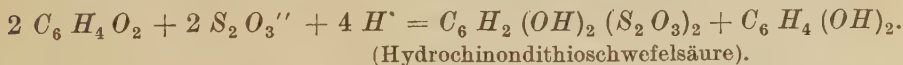
Ausführung für Mikrobestimmung (0.24 bis 0.9 mg Zucker), die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Halbmikrobestimmung (0.6 bis 2.4 mg Zucker): Platinelektrode, Kalomelbezugselektrode. Die Zuckerlösung wird in einem Becherglas (50 cm³ Inhalt, hohe Form) auf 5 (10) cm³ verdünnt, mit 2 (4) cm³ Kupferlösung versetzt und drei Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen Zusatz von 3 (5) cm³ Eisenlösung, Titration mit 0.01-n- (0.02-n-) Kaliumbromat. Falls die zu untersuchende Lösung an sich Ferrisalz reduziert (physiologische Flüssigkeiten!), Ermittlung der Korrektur im Blindversuch mit folgender Reihenfolge: Eisenlösung + Kupferlösung + zu untersuchende Lösung gemischt wird mit Bromat aus titriert.

c) Bestimmung von Zucker im Blut nach Methode b.

Die Enteiweißung wird folgendermaßen vorgenommen: 1.6 cm³ Blut werden auf 9 cm³ verdünnt, kurz gekocht, mit drei Tropfen Essigsäure (1-n) und tropfenweise mit insgesamt 9 cm³ 0.5 %igem Ferrihydroxydsol versetzt, dann werden fünf Tropfen Natronlauge (1-n) und drei Tropfen Natriumsulfat (gesättigte Lösung) zugesetzt. Die Mischung wird auf 20 cm³ aufgefüllt, durch ein trockenes Filter filtriert und zweimal 5 cm³ des Filtrates nach Methode b zur Zuckerbestimmung titriert; in weiteren 5 cm³ wird der blinde Reduktionswert in der angegebenen Weise ermittelt und gegebenenfalls als Korrektur berücksichtigt.

19. Chinon.

Reduktion zu Hydrochinon mit Thiosulfat.



Die mit einigen Prozenten Essigsäure angesäuerte Lösung wird an einer Platinelektrode (auch an Gold, Silber, Iridium oder Graphit ausführbar) mit Thiosulfat langsam titriert (zwei Tropfen pro Sekunde), es sind noch einige Milligramm bestimmbar²⁾.

¹⁾ E. Mislowitz: Biochem. Zeitschr. **168**, 217 (1926).

²⁾ J. Rzymkowski: Zeitschr. f. Elektrochem. **31**, 371 (1925).

20. Hämin, Hämatin (Hämoglobin).

Reduktion mit Titantrichlorid.

In der mit Borat und Tartrat gepufferten Lösung ist bei Luftabschluß die Titration bis zu Konzentrationen von z. B. $3 \cdot 10^{-7}$ Mol Hämin pro Liter ausführbar, auch die Rückoxydation mit Ferricyanid läßt sich zur Bestimmung verwerten. 1 Mol Hämin bzw. Hämatin verbraucht 1 Äquivalent Titan. Pyridin stört nicht, Genauigkeit einige Prozent¹⁾. Hämoglobin ist nach vorheriger Reduktion durch Hyposulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) mit Ferricyanid bestimmbar²⁾.

21. Säuren-Basen.

Die potentiometrische Neutralisationstitation ist von *L. Michaelis* in Lieferung 77 dieses Handbuches unter dem Titel „Elektrometrische Titration“ ausführlich behandelt worden, es sei auf diesen Beitrag sowie auf die anderen Zusammenfassungen (s. S. 1914³⁾) ausdrücklich verwiesen. Für die acidimetrische Mikrotitration gelten ebenfalls die im Abschnitt III aufgestellten allgemeinen Bedingungen, insbesondere ist auch hier eine Titration nur bei ausreichend großem Potentialsprung möglich. Bei Titration starker Säuren und Basen sind die Sprünge groß genug, um auch eine Bestimmung in größerer Verdünnung zu ermöglichen. An der Wasserstoffelektrode (Potentialkonstanz abwarten, Einstellungsdauer in der Nähe des Wendepunktes bis zu zehn Minuten!) konnte noch mit 0.01-n-Lösungen bei zugesetzten Portionen von 0.06 bis 0.08 cm³ mit 0.5% Fehler, mit 0.001-n-Lösungen bei zugesetzten Portionen von 0.6 bis 0.8 cm³ mit 2% Fehler gearbeitet werden⁴⁾. Bei schwächeren Säuren und Basen sind hingegen die Wendepunkte auch bei Makrotitrationen so wenig ausgeprägt, daß eine Mikrobestimmung nicht durchführbar sein wird.

¹⁾ *J. B. Conant, G. A. Alles und C. D. Tongberg*: The Journ. of biol. Chem. **79**. 89 (1928).

²⁾ *J. B. Conant*: *ibid.* **59**. 401 (1923).

³⁾ Ferner auch auf *E. Mislowitz*: Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in Flüssigkeiten. *Springer*, 1928.

⁴⁾ *W. Busch*: Zeitschr. f. anorg. Chem. **161**. 161 (1927).

Pufferung und Puffersysteme.

Von Franz Leuthardt, Basel.

(Mit 28 Abbildungen.)

Zeichen und Abkürzungen.

Die Konzentration eines Stoffes wird in Mol pro Liter Lösung angegeben. Sie wird dadurch bezeichnet, daß man das Symbol des Stoffes in eckige Klammern setzt, z. B. $[H^+]$.

Zur Bezeichnung der Aktivität eines Stoffes setzt man sein Symbol in runde Klammern: (H^+) .

pH bedeutet stets den negativen Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität (nicht der Konzentration).

Bei allen graphischen Darstellungen wählen wir pH und nicht (H^+) als Variable, auch wenn wir in den entsprechenden Formeln der Einfachheit wegen (H^+) statt 10^{-pH} schreiben. Wir tragen diese Größe in der Regel als Abszisse auf.

s = Molekül einer schwachen Säure.

s^- = Anion einer schwachen Säure.

s_0, S_0 = Konzentration einer starken, total dissoziierten Säure.

b = Molekül einer schwachen Basis.

b^+ = Kation einer schwachen Basis.

b_0, B_0 = Konzentration einer starken, total dissoziierten Basis.

a = undissoziiertes Molekül eines Ampholyten.

a^- = Anion eines Ampholyten.

$+$

a^+ = Kation eines Ampholyten.

$+a^-$ = Zwitterion.

M = bei Titration einer Lösung zugefügte Menge Säure oder Base (in Mol pro Einheit des Anfangsvolumens, vgl. S. 2021 ff.).

M_0 = Alkalimenge in einem Säure-Salzgemisch, Säuremenge in einem Basis-Salzgemisch.

S, L, A = Gesamtkonzentration einer schwachen Säure, schwachen Basis oder eines Ampholyten.

k = „wahre“ thermodynamische Dissoziationskonstante.

k' = „scheinbare“ Dissoziationskonstante, von der Ionenstärke der Lösung abhängig.

k_s = Dissoziationskonstante einer einbasischen schwachen Säure.

k_b = Dissoziationskonstante einer schwachen Basis.

pk_s, pk_s' „Säureexponent“, pk_b, pk_b' „Basenexponent“.

Verschiedene einbasische Säuren werden durch unteren Index unterschieden: k_i , wenn nötig k_{si} .

Die verschiedenen Dissoziationskonstanten einer mehrbasischen Säure werden durch oberen Index unterschieden (der untere kennzeichnet verschiedene Säuren): $k^{(i)}$, eventuell $k_s^{(i)}$.

In gleicher Weise erfolgt die Unterscheidung bei Basen.

K_s , K_b die wahren Dissoziationskonstanten der Carboxyl- und Amino-
gruppe bei den Aminosäuren.

Der negative dekadische Logarithmus einer Dissoziationskonstanten wird
mit p bezeichnet: $pk = -\log k$.

β = Zahlenwert der Pufferung „Moderationszahl“ „buffer index“, wenn
nötig, wird das Symbol der titrierten Säure oder Base als unterer
Index angehängt, z. B. β_{CH_3COOH} . Wenn man statt mit starker Säure
oder Base mit schwachen Elektrolyten titriert, setzt man das Symbol
derselben als oberen Index, z. B. $\beta_s^{NH_3}$.

$\bar{\beta}$ = molare Pufferung, Pufferung pro Molekül Puffersäure oder -basis.

α_s , α_b = Dissoziationsgrad, definiert als Zahl der ionisierten Äquivalente pro
Molekül Säure oder Basis.

γ = Aktivitätskoeffizienten, werden unterschieden, indem man das Symbol
des Stoffes oder des Ions als unteren Index setzt.

$\kappa_b = \frac{k_w}{k_b}$, Affinitätskonstante einer schwachen Basis; vgl. S. 1978.

μ = Ionenstärke (ionic strength).

Die elektrometrische Messung der Wasserstoffionenkonzentration ist eine der wenigen Methoden die es erlaubt, eine einzelne Komponente eines Lösungsgleichgewichtes zu bestimmen ohne das Gleichgewicht zu stören. Durch sie ist es möglich geworden, das Gleichgewicht zwischen Säuren und Basen einem eingehenden Studium zu unterwerfen, das sich als äußerst fruchtbar für eine große Reihe biologischer Probleme erwiesen hat. Die Chemie hat sich lange Zeit mit dem qualitativen Begriff der „Reaktion“ zufrieden gegeben. Es sind vor allem Fragen der biologischen Wissenschaften gewesen, die genauere Methoden und eine vertiefte Kenntnis der Erscheinungen verlangten, und so wurde die Theorie und Praxis der Wasserstoffionenmessung vor allem von biologisch interessierten Forschern ausgearbeitet und gefördert. Es sind auch heute noch vor allem die Biologen und Mediziner und die ihnen nahestehenden Kolloidchemiker, die sich für die Fragen der Säurewirkung und Wasserstoffionenkonzentration interessieren, obgleich sie bereits seit einigen Jahren für viele Zweige der Technik auch von praktischer Bedeutung sind.

In der vorliegenden Abhandlung werden die theoretischen Grundlagen der Säurebasengleichgewichte entwickelt. Weil man, wie unten ausführlich erörtert, durch die elektrometrische Titration unmittelbar die Neutralisationskurven der Lösungen gewinnt und damit die Pufferung, so ist es das Gegebene, mit deren Besprechung zu beginnen und zunächst auf die Gesetzmäßigkeiten der Neutralisationskurven einzugehen. Im zweiten Teil werden dann einige Anwendungen und spezielle Fragen besprochen, und es wird gezeigt, wie die empirisch gewonnenen Neutralisationskurven auszuwerten sind. Es wurde überall die formale, rechnerische Behandlung der Erscheinungen in den Vordergrund gerückt und

dementsprechend auch Diagramme, Tabellen und sonstige Zahlenangaben beigegeben, welche die praktische Ausführung der Rechnung erleichtern sollen.

Die Literatur über die Säurebasengleichgewichte ist sehr ausgedehnt. Es gibt zahlreiche Arbeiten, die zwar speziellen Fragestellungen gewidmet sind, aber in einem allgemeinen Kapitel auch auf die theoretischen Grundlagen eingehen¹⁾. Sie bieten aber meistens nichts prinzipiell Neues, und wir können hier von ihrer Aufzählung um so mehr absehen, als die bekannten Bücher von *Clark* (Baltimore 1928) und *Mislowitzer* (Berlin 1928) ausführliche Literaturverzeichnisse enthalten. Die Grundlagen für die Entwicklung der Lehre von den Wasserstoffionen im Rahmen der biologischen Wissenschaften haben vor allem die bekannten Arbeiten von *Sørensen* und *Michaelis* geliefert. Speziell für die Fragen der Pufferung ist die Arbeit von *Koppel* und *Spiro*²⁾ (1914) grundlegend gewesen. In ihr werden die Gesetze der Neutralitätsregulierung in biologischen Flüssigkeiten erstmals systematisch entwickelt. Dasselbe Thema hat später (1922³⁾) noch etwas ausführlicher *van Slyke* behandelt. Auch *Kolthoff* behandelt in seinem „Gebrauch der Farbindikatoren“ (Berlin 1926) ausführlich die Theorie der Säure-Basengleichgewichte.

ERSTER TEIL.

Theoretische Grundlagen.

I.

1. Die Lehre von der Pufferung oder Moderation beschäftigt sich mit der Fähigkeit der Lösungen, Wasserstoff oder Hydroxylionen zu binden. Es wird sich zeigen, daß wir bei der formalen Darstellung die Hydroxylionen gar nicht zu berücksichtigen brauchen, sondern daß sich alle Erscheinungen auf die Affinität der gelösten Körper zum Wasserstoffion zurückführen lassen. Als Maß für die Pufferung einer Lösung wählen wir vorläufig, wie üblich, das Verhältnis zwischen dem Säure- oder Laugenzusatz pro Volumeneinheit und der durch ihn verursachten pH-Verschiebung. Unsere Aufgabe ist nun zunächst die, dieses Verhältnis aus bekannten Eigenschaften der gelösten Stoffe herzuleiten.

Wir wollen vorerst unter Vorbehalt der späteren exakten Behandlung einige allgemeine Beziehungen aufstellen. Da sich

¹⁾ Vgl. z. B. *P. Hirsch*: Biochem. Zeitschr. **147**. 478. „Neue Möglichkeiten der Acidimetrie, besonders zur Anwendung auf Eiweißkörper und deren Spaltungsprodukte.“

²⁾ Biochem. Zeitschr. **65**. 409 (1914).

³⁾ Journ. biol. chem. **52**. 525 (1922).

unter der Voraussetzung, daß die Salze total dissoziiert sind, rechnerisch ein Zusatz von starker Lauge als Säurezusatz mit negativem Vorzeichen auffassen läßt, sprechen wir im folgenden, ohne der Allgemeingültigkeit Abbruch zu tun, stets nur vom einen oder andern.

2. Wir betrachten eine Lösung, die eine Reihe von Säuren $s_1 \dots s_n$, und eine Reihe von Basen $b_1 \dots b_m$ enthält. Ampholyte fallen unter dieses Schema; man muß sie in beiden Reihen zählen, entsprechend der Zahl ihrer sauren und basischen Gruppen. Die Lösung enthalte ferner eine starke Säure oder Base in der Konzentration M_0 . Den pH-Bereich, für den die folgenden Überlegungen Geltung haben sollen, beschränken wir derart, daß die absolute Konzentration der Wasserstoff- oder Hydroxylionen gegen die Konzentration der übrigen Stoffe vernachlässigt werden kann. Dies ist praktisch immer der Fall, wenn das pH zwischen 4 und 10 liegt.

Titrieren wir irgendeine Lösung mit Säure oder Lauge, bestimmen bei jedem Zusatz das pH und tragen die Werte in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so erhalten wir die Neutralisationskurve oder Titrationskurve der Lösung und aus ihr die Pufferung. Wir wollen nun zunächst untersuchen, wie die Pufferung der oben gekennzeichneten Lösung von der Pufferung der einzelnen Komponenten abhängt.

Zu diesem Zweck titrieren wir die einfach molare Lösung jeder einzelnen Säure und Lauge mit starker Lauge bzw. starkem Alkali und erhalten so eine Reihe von Titrationskurven. Da wir die entstehenden Salze als total dissoziiert ansehen, ist die Zahl der Säureäquivalente, die man pro Volumeneinheit zugegeben hat, gleich dem Verhältnis der ionisierten Äquivalente der Base zur Gesamtzahl der Basenmoleküle, also gleich dem Dissoziationsgrad der Base. Die Neutralisationskurve stellt also die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades vom pH dar. Nach dieser Definition ist der maximale Wert des Dissoziationsgrades gleich der Zahl der Wasserstoffionen aufnehmenden oder abgebenden Gruppen. Bei gleichem pH ist der Dissoziationsgrad einer Säure um so geringer, je schwächer sie ist, d. h. je größer die Affinität ihres Anions zum Wasserstoffion ist. Dasselbe gilt, sinngemäß übertragen, auch für die Basen. Es ist dies nur ein anderer Ausdruck für die Tatsache, daß die stärkere Säure oder Base die schwächere aus ihren Salzen „verdrängt“.

Man kann nun zeigen, daß bei einem bestimmten pH der Dissoziationsgrad in erster Annäherung unabhängig von der Säurekonzentration ist, d. h. daß die Säuremenge, die nötig ist, um

einer einfachen Pufferlösung ein bestimmtes pH zu erteilen, proportional der Konzentration der Puffersäure ist. Die Titrationskurve einer beliebigen Pufferlösung, die nur eine Säure oder Base enthält, hat also die Gleichung

$$M = \alpha \cdot S,$$

wo S die Gesamtkonzentration der Puffersäure oder -base bedeutet und α als Funktion von pH aufzufassen ist. (Unter S ist die molare Konzentration, nicht die Normalität zu verstehen.)

Die Lösung muß elektrisch neutral sein, d. h. die Zahl der positiven Ionenladungen muß gleich sein der Zahl der negativen Ionenladungen. Dies gibt, auf den vorliegenden Fall angewandt, die Bedingung

$$\Sigma \alpha_L L = \Sigma \alpha_S \cdot S + M + M_0. \quad (1)$$

Die Gleichung der Neutralisationskurve der Mischung lautet also

$$M = - \Sigma \alpha_S \cdot S + \Sigma \alpha_L L - M_0.$$

S und L sind die Gesamtkonzentrationen der einzelnen Säuren und Basen (Summe von ionisierter und freier Säure) M_0 ist die Zahl der Äquivalente starker Säure oder Base, die in Form irgendwelcher total dissoziierter Salze in der ursprünglichen Lösung vorhanden sind, M ist die Zahl der zugesetzten Äquivalente. Positives Vorzeichen von M oder M_0 in der obigen Gleichung bedeutet Säurezusatz, negatives Laugenzusatz.

Die Pufferung ist definiert als Verhältnis von Säurezusatz und Reaktionsverschiebung. Wir gewinnen ihren Wert daher durch totale Ableitung der obigen Gleichung nach pH:

$$\begin{aligned} \frac{dM}{d\text{pH}} = & \Sigma \left(L \frac{d\alpha_L}{d\text{pH}} + \alpha_L \cdot \frac{dL}{d\text{pH}} \right) - \Sigma \left(S \frac{d\alpha_S}{d\text{pH}} + \alpha_S \frac{dS}{d\text{pH}} \right) \\ & - \frac{dM_0}{d\text{pH}}. \end{aligned}$$

Geometrisch ist das Maß der Pufferung die Neigung der Tangente an die Kurve gegen die pH-Achse. Titrieren wir mit einer schwachen Säure, so müssen wir

$$\left. \begin{aligned} M \alpha_M + M_0 + \Sigma \alpha_S \cdot S &= \Sigma \alpha_L \cdot L, \\ M &= \frac{1}{\alpha_M} (\Sigma \alpha_L \cdot L - \Sigma \alpha_S S - M_0) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dM}{d\text{pH}} = & \frac{1}{\alpha_M} \left[\Sigma \left(L \frac{d\alpha_L}{d\text{pH}} + \alpha_L \frac{dL}{d\text{pH}} \right) \right. \\ & \left. - \Sigma \left(S \frac{d\alpha_S}{d\text{pH}} + \alpha_S \frac{dS}{d\text{pH}} \right) - \frac{dM_0}{d\text{pH}} \right] \\ & - \frac{1}{\alpha_M^2} \frac{d\alpha_M}{d\text{pH}} (\Sigma \alpha_M \cdot L - \Sigma \alpha_S S - M_0) \end{aligned}$$

setzen. Als molare Pufferung bezeichnen wir die Größe

$$\bar{\beta} = \frac{\beta}{S}, \quad (3)$$

also die Pufferung pro Säuremolekül oder die Pufferung einer Lösung, in welcher die Gesamtkonzentration der Puffersäure 1 Mol pro Liter beträgt. Zur genaueren Unterscheidung bezeichnen wir die Art der Puffersäure durch einen unteren Index, die Art der zur Titration verwendeten Säure durch einen oberen Index. Bei Verwendung von starker Säure oder Base lassen wir den oberen Index zumeist weg. $\beta_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ z. B. bedeutet die Pufferung eines Essigsäureacetatgemisches bei Zusatz von Mineralsäure oder Alkali. Um den Zahlenwert der Pufferung von der Pufferung einer Lösung als Eigenschaft zu unterscheiden, dürfte es nützlich sein (entsprechend dem „buffer index“ der englischen Autoren) eine „Pufferzahl“ oder „Moderationszahl“ einzuführen. Damit diese Moderationszahl positiv wird, setzen wir

$$\beta = - \frac{dM}{d\text{pH}}.$$

Da ferner der Dissoziationsgrad von Säuren mit wachsendem pH zunimmt, setzen wir

$$\bar{\beta}_S = \frac{d\alpha_S}{d\text{pH}}$$

im Gegensatz zu den Basen, bei denen wir

$$\bar{\beta}_L = - \frac{d\alpha_L}{d\text{pH}}$$

schreiben müssen. Dies alles in die obige Gleichung eingeführt, gibt

$$\left. \begin{aligned} \beta = & \Sigma \left(S \cdot \bar{\beta}_S + \alpha_S \frac{dS}{d\text{pH}} \right) + \Sigma \left(L \bar{\beta}_L - \alpha_L \frac{dL}{d\text{pH}} \right) + \\ & + \frac{dM_0}{d\text{pH}} \\ \beta^{(M)} = & - \frac{1}{\alpha_M^2} \bar{\beta}_M (M_0 + \Sigma S \cdot \alpha_S - \Sigma L \alpha_L) + \frac{1}{\alpha_M} \frac{dM_0}{d\text{pH}} \\ & + \frac{1}{\alpha_M} \left(S \bar{\beta}_S + \alpha_S \frac{dS}{d\text{pH}} \right) + \frac{1}{\alpha_M} \left(L \bar{\beta}_L - \alpha_L \frac{dL}{d\text{pH}} \right) \end{aligned} \right\} . \quad (4)$$

Diese Ausdrücke haben natürlich zur Voraussetzung, daß die Säuren und Basen in keiner anderen Weise miteinander reagieren als durch Austausch von Wasserstoffionen. Sie zeigen, wie man die Pufferung einer beliebigen Lösung aus der molaren Pufferung der einzelnen Komponenten berechnen kann.

Man sieht, daß die Moderationszahlen nicht nur von den Eigenschaften der titrierten Lösung, sondern auch von der Art der zugesetzten Säure oder Base abhängig sind. Man kann also genau genommen nicht von der Pufferung einer Lösung schlechthin sprechen, sondern man muß immer angeben, was für eine Säure man zur Titration verwendet hat. Man titriert aber für gewöhnlich mit Mineralsäuren und starken Alkalien und bezieht deshalb nie die Angabe der Pufferung auf die Titration mit einer schwachen Säure oder Base. Wir werden an diesem Gebrauch festhalten. Man darf aber nicht vergessen, daß zu den natürlichen Pufferlösungen, wie sie die pflanzlichen und tierischen Säfte darstellen, in der Regel nicht Mineralsäuren, sondern schwache organische Säuren hinzutreten, so daß die allgemeine Formulierung sehr wohl einen Sinn hat.

Eine gewisse Schwierigkeit entsteht bei der Verwendung mehrbasischer Säuren durch die Frage, ob man die Pufferung als das Verhältnis der zugesetzten Säure äquivalente oder Säuremoleküle zur pH-Verschiebung definieren soll. Wir halten uns dabei an die folgende Regel:

Bewegt man sich bei der Titration in einem pH-Bereich, in welchem alle Stufen der Säure ionisiert sind, so rechnen wir mit Äquivalenten. Diese Bedingung ist immer erfüllt bei den starken Mineralsäuren. Ist aber der pH-Bereich derart, daß nicht alle Äquivalente reagieren, so rechnen wir nur mit der Zahl der im Endpunkt der Titration reagierenden Valenzen. Titrieren wir z. B. mit Phosphorsäure eine stark alkalische Lösung, deren pH während der Titration immer größer bleibt als 9 (Phenolphthalein als Indikator), so nehmen wir sie als zweibasisch, denn am Schluß der Titration sind zwei ihrer sauren Valenzen neutralisiert. Hat hingegen die Lösung am Schluß der Titration ein pH von ungefähr 4, so hat sie als einbasisch zu gelten, denn es reagiert nur eine Valenz. Freilich wirkt in stark alkalischer Lösung die Phosphorsäure als dreibasische Säure; da aber im Verlauf der Titration die Lösung saurer wird, bindet die äußerst schwache dritte Valenz immer weniger Alkali und schon beim Umschlagspunkt der alkalischsten Indikatoren, vermag sie keine basischen Valenzen mehr zu binden.

Dieser Unterschied gegenüber einer zweibasischen Säure, die im ganzen Verlauf der Titration nur zwei Valenzen betätigt

(etwa Schwefelsäure), drückt sich natürlich in der Titrationskurve aus.

3. Die Form der Titrationskurven hängt von der Zusammensetzung der Lösungen ab, bei heterogenen Systemen außerdem noch von der Art und Menge der verschiedenen Phasen. Im allgemeinen ist sie keine Gerade, die Pufferung bleibt somit im Verlauf der Titration nicht konstant. Beschränkt man sich aber auf kleine Zusätze, so kann man in vielen Fällen ihren Verlauf als geradlinig ansehen. Außerdem hat sie in diesem geradlinigen Teil oft ihren maximalen Wert. Wenn man ohne Angabe einer Wasserstoffionenkonzentration einfach von der Pufferung einer Lösung spricht, so ist immer dieser maximale Wert gemeint. Man kann dann die Pufferung der Lösung durch einen einzelnen Zahlenwert charakterisieren, nämlich durch die Neigung der Tangente im Schnittpunkt der Kurve mit der Abszissenachse. Gl. (4) läßt nun ohne weiteres erkennen, wie sich dieser Grenzwert der Pufferung mit der Art der zugesetzten Säure ändert.

Für die ursprüngliche Lösung ($M = 0$) verschwindet nämlich der Ausdruck $M_0 + \sum S \alpha_s - \sum L \alpha_L$, denn dieser ist die Bedingung der Elektroneutralität der Lösung. Wir beschränken uns auf homogene Lösungen, d. h. die Lösung kann nicht mit anderen Phasen Stoffe austauschen (worin inbegriffen ist, daß keine Salze ausfallen, oder wenn solche als Bodenkörper vorhanden, sich auflösen sollen; dann bleibt sowohl S als auch M_0 im Laufe der Titration konstant. Die Ableitungen dieser Größen nach pH verschwinden also.

Aus Gl. (4) folgt nun, daß bei Titration der Lösung mit verschiedenen Säuren die Titrationskurven die Abszissenachse unter Winkeln schneiden, deren trigonometrische Tangenten sich wie

$$\frac{1}{\alpha_{S_1}} : \frac{1}{\alpha_{S_2}} : \dots \text{ verhalten.}$$

Vergleichen wir daher die Pufferung einer Lösung bei Titration mit verschiedenen Säuren, so finden wir die Beziehung:

$$\beta : \beta^{(S_1)} : \beta^{(S_2)} \dots = 1 : \frac{1}{\alpha_{S_1}} : \frac{1}{\alpha_{S_2}} : \dots \quad (5a)$$

oder

$$\Delta S_0 : \Delta S_1 : \Delta S_2 \dots = 1 : \frac{1}{\alpha_{S_1}} : \frac{1}{\alpha_{S_2}} : \dots \quad (5b)$$

bei gleicher pH-Verschiebung, oder

$$\Delta pH : \Delta pH_1 : \Delta pH_2 \dots = 1 : \alpha_{S_1} : \alpha_{S_2} : \dots \quad (5c)$$

bei gleichem Säurezusatz.

Ist die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung derart, daß die zugesetzte Säure total dissoziiert ($\alpha_s = 1$), so ist $\beta^{(s)} = \beta^{(s_0)}$ und $\Delta S = \Delta S_0$. Das heißt, um eine bestimmte kleine pH-Verschiebung zu erzielen, ist dieselbe (und keine größere) Säuremenge nötig als bei Verwendung einer starken Säure. Dies hat eine praktisch wichtige Konsequenz. Eine große Zahl physiologisch wichtiger Säuren sind bei der Reaktion der Körpersäfte vollständig oder nahezu vollständig dissoziiert. Man kann daher, wenn man die Einwirkung jener oft nicht ohne weiteres zugänglichen Säuren auf das Wasserstoffionengleichgewicht der Flüssigkeit untersuchen will, an ihrer Stelle die gebräuchlichen starken Mineralsäuren verwenden.

4. Wir haben bis jetzt die Pufferung einfach als das Verhältnis von Säurezusatz und Reaktionsverschiebung definiert. Diese Definition hat zur Folge, daß in einer Lösung mit der Pufferung Null ein unendlich kleiner Säurezusatz eine endliche Verschiebung der Reaktion hervorrufen müßte. Man kann sich freilich auf den Standpunkt stellen, daß man eine solche Definition einführen und anwenden kann, unbekümmert darum, daß gewisse Grenzwerte der definierten Größe keinen physikalischen Sinn mehr haben. Der Zahlenwert Null der Pufferung ist aber nur in dem einen Falle denkbar, daß wir eine unbegrenzt vielbasische Säure annehmen wollten; denn von dieser könnte auch eine sehr kleine Menge unbegrenzt viele Wasserstoffionen abgeben. Für jede tatsächlich existierende Säure aber ist der Wert Null nicht möglich. Das Verhältnis: Säurezusatz/pH-Verschiebung hat faktisch eine untere Grenze, welche durch die Zahl der sauren oder basischen Gruppen im Molekül bestimmt ist. Es liegen nun freilich keine zwingenden theoretischen Gründe vor, die Definition der Pufferung so zu wählen, daß auch kleineren Werten noch ein Sinn zukommt. Tatsächlich aber verbinden wir mit dem Zahlenwert Null eine ganz bestimmte Vorstellung, nämlich die Vorstellung der nicht gepufferten oder „n a c h g i e b i g e n“ Lösung. Die nicht gepufferte Lösung kann keine Stoffe enthalten, die Wasserstoffionen binden können, denn die Pufferung ist der Ausdruck einer Affinität zum Wasserstoffion. Es würde dieser klaren und anschaulichen Vorstellung zuwiderlaufen, wollten wir der Pufferung einen endlichen Zahlenwert geben, wenn eine solche Affinität nicht vorhanden ist.

Die Messung der Pufferung geht also im Grunde genommen darauf hinaus, daß wir mit irgendeiner Methode das Wasserstoffionengleichgewicht der Lösung nach dem Zusatz der Säure untersuchen, um festzustellen, ob dieses allein aus der Affinität des Säureanions zum Wasserstoffion erklärt werden kann oder ob noch andere

Affinitäten den Gleichgewichtszustand mitbestimmen. Die Affinität des Säureanions zum Wasserstoffion ist aber keine direkt feststellbare Größe. Sie wird von Einflüssen des Lösungsmittels überdeckt. Wir müssen uns deshalb auf ein bestimmtes Lösungsmittel beziehen und wählen dazu aus naheliegenden Gründen das Wasser. In Wirklichkeit zeigt auch dieses eine geringe Pufferung, weil es stets Hydroxylionen enthält, die Wasserstoffionen zu binden vermögen. Ihre Konzentration ist aber so gering, daß ihre Wirkung meist vernachlässigt werden kann.

Ist demnach die Titrationskurve des reinen Wassers gegeben durch die Gleichung $M_0 = M_0(pH)$ und die Titrationskurve irgendeiner Lösung mit derselben Säure durch $M = M(pH)$, so wird die Pufferung der letzteren durch den Ausdruck

$$\beta = \frac{d(M - M_0)}{d pH} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (5)$$

bestimmt.

Für $M = M_0$ verschwindet er identisch wie durch die Definition gefordert wird. Für die praktische Anwendung ist die Tatsache wichtig, daß bei Titration mit starker Säure oder Base M_0 zwischen $pH = 4$ und $pH = 10$ sehr klein ist und deshalb vernachlässigt werden kann, d. h. man kann in diesem Gebiet als Maß für die Pufferung einfach die Neigung der Tangente an die Titrationskurve nehmen. Da wir uns bei den Rechnungen dieses Abschnittes ausdrücklich auf dieses Gebiet beschränkt haben, ist dort schon von dieser Vereinfachung Gebrauch gemacht worden.

Wir nennen die Kurve mit den Ordinaten $M - M_0$ die Pufferungs- oder Moderationskurve der Lösung.

Es wird sich zeigen, daß die Differenz $M - M_0$ viel wichtiger ist als die Titrationskurve selbst, denn die einfachen Gesetzmäßigkeiten, die wir später ableiten werden, gelten streng nur für die Moderationskurve. Sobald man sich in einem pH -Bereich unterhalb 4 und oberhalb 10 bewegt, muß man die Titrationskurve „korrigieren“, d. h. man muß von ihren Ordinaten die Säuremenge subtrahieren, die nötig ist, um reinem Wasser das betreffende pH zu erteilen („blank correction“ der englischen Autoren). Die Notwendigkeit der Einführung dieser Korrektur ergibt sich oft bei der Titration von Säuren und Basen entweder mit sehr kleiner oder sehr großer Dissoziationskonstante (s. Fig. 1204).

Es erhebt sich noch die Frage, ob es Fälle gibt, in welchen die Differenz $M - M_0$ negative Werte annimmt. Es müßte dann Lösungen geben, in welchen gewisse Stoffe stärker sauren oder stärker basischen Charakter aufweisen als im reinen Wasser. Dies ist in der Tat der Fall. Borsäure ist in einer glycerinhaltigen

Lösung, Aminosäuren sind in einer formaldehydhaltigen Lösung stärkere Säuren als in reinem Wasser. Diese Erscheinung bietet so viel Interessantes, daß wir in einem besonderen Kapitel auf sie zurückkommen werden.

Die Definition der Pufferung, wie wir sie eben begründet haben, wurde von *Koppel* und *Spiro* eingeführt in ihrer grundlegenden Abhandlung: „Über die Wirkung der Moderatoren bei

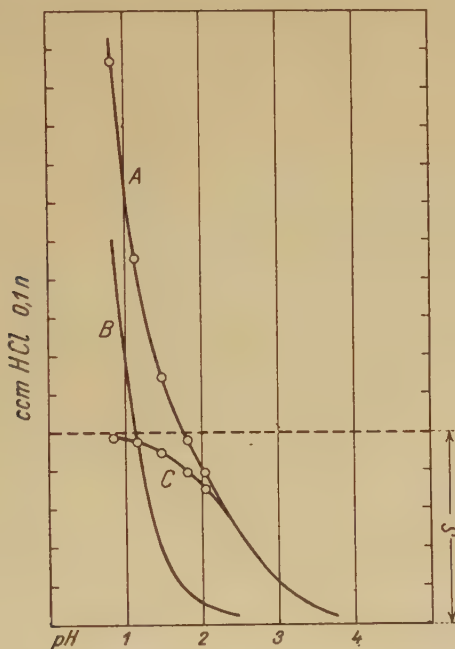


Fig. 1204. Konstruktion der Moderationskurve aus der Titrationskurve.

(Nach *Harris*.)

Kurve A: Titrationskurve von Glycin mit Salzsäure. Kurve B: Säuremengen, die nötig sind, um reinem Wasser dieselbe Wasserstoffionenaktivität zu erteilen wie der GlycineLösung. Kurve C: Moderationskurve, entstanden durch Subtraktion der entsprechenden Ordinaten von A und B.

S = Glycingehalt der Lösung ausgedrückt in $\text{cm}^3 \text{ n}/_{10}\text{-HCl}$.

der Verschiebung des Säurebasengleichgewichtes in biologischen Flüssigkeiten." *Van Slyke* hat 1922 die Pufferlösungen nochmals systematisch behandelt. Er definiert die Pufferung als Neigung der Tangente. Seine Darstellung hat überall in der Literatur Eingang gefunden. Da aber seine Definition, wie oben auseinander-gesetzt wurde, eines physikalischen Inhaltes entbehrt, haben wir an der älteren Darstellung von *Koppel* und *Spiro* festgehalten.

Es erhebt sich hier noch die folgende Schwierigkeit. In jeder Lösung findet nämlich nicht nur eine Verminderung der Wasser-

stoffionenaktivität, d. h. eine Vergrößerung des pH durch Bindung der Wasserstoffionen statt, sondern es wirken auch die Neutralsalze (dank der elektrischen Ladung ihrer Ionen) vermindern auf die Aktivität des Wasserstoffions. Sollen wir diese Wirkung ebenfalls als Pufferung bezeichnen, d. h. soll die Gleichung $M_0 = M_0(pH)$ wie wir eben stillschweigend angenommen haben, Titrationskurve des reinen Wassers bedeuten, oder wollen wir nur dann von einer Pufferwirkung sprechen, wenn eine chemische Bindung der Wasserstoffionen stattfindet? Wir werden später zeigen, daß es vorteilhafter ist, sich für die zweite Möglichkeit zu entscheiden. Siehe S. 2024.

Schließlich sei noch auf folgendes hingewiesen. Wir drücken die Konzentration der Wasserstoffionen stets durch ihren negativen Logarithmus, das pH, aus und definieren die Pufferung als das Verhältnis: Säurezusatz zu pH-Verschiebung (nicht Verschiebung der Wasserstoffionenkonzentration). Dies bietet insbesondere für die graphische Darstellung gewaltige Vorteile. Die Titrationskurven nehmen eine charakteristische Gestalt an, die sie zur übersichtlichen Darstellung der Gleichgewichtszustände außerordentlich geeignet macht. Außerdem hängt, wie wir im nächsten Abschnitt zeigen werden, das pH aufs engste mit wichtigen thermodynamischen Funktionen zusammen (und kann eben aus diesem Grunde bei der elektrometrischen Bestimmung direkt aus dem Potential gewonnen werden.)

Alle diese Vorteile gehen verloren, wenn man statt dessen direkt mit der Konzentration rechnet. Wir werden im folgenden zeigen, daß die Pufferung, als $\frac{dM}{d\text{pH}}$ definiert in fast allen Lösungen bei einem bestimmten pH ein Maximum aufweist. Dies ist nicht der Fall, wenn man die Pufferung als $\frac{dM}{d(H^+)}$ definiert; sie nimmt dann entweder beständig ab oder beständig zu. Für alle Fragen des Gleichgewichtes ist es (wegen der Form des Massenwirkungsgesetzes) viel wichtiger zu wissen, in welchem Verhältnis eine Komponente sich ändert, als um welchen Betrag sie sich verschiebt.

Von praktischen Gesichtspunkten aus scheint es jedoch wünschenswert, die direkte Bezeichnung der Wasserstoffionenkonzentration für gewisse Zwecke beizubehalten. Die pH-Skala bereitet dem Vorstellungsvermögen desjenigen, der nicht gewohnt ist, mit Logarithmen zu rechnen, Schwierigkeiten und das hat schon zu Mißverständnissen und Irrtümern Anlaß gegeben. Andererseits aber muß man zur Darstellung der kleinen Zahlen entweder unbequeme Dezimalbrüche mit sehr vielen Nullen verwenden, die

alles andere als anschaulich sind, oder aber zu Zehnerpotenzen mit negativen Exponenten greifen, die wieder dieselben Schwierigkeiten bieten wie die Logarithmen. Es sind deshalb schon von verschiedenen Seiten Vorschläge für eine geeignetere Bezeichnung der Wasserstoffionenkonzentration gemacht worden. Speziell für biologische Zwecke scheint uns ein Vorschlag von Joos sehr brauchbar zu sein¹⁾. Der Autor wählt als Einheit die Zahl 10^{-9} von der Überlegung ausgehend, daß eine reine Bicarbonatlösung, die eine Wasserstoffionenkonzentration von zirka $4 \cdot 10^{-9}$ besitzt, für die Organismen die nie überschrittene Grenze nach der alkalischen Seite hin darstellt. Auf diese Weise kann man im physiologisch wichtigen pH-Bereich von 6 bis 9 die Konzentration der Wasserstoffionen durch die Zahlen von 1 bis 1000 darstellen. Joos bezeichnet sie durch „ ρ “. Der Neutralpunkt wird somit durch $\rho = 100$ gekennzeichnet. Den Zusammenhang zwischen pH, (H) und ρ kann man der Fig. 1231 am Schluß des Artikels entnehmen.

Wir wollen uns nun zuerst mit den allgemeinen Eigenschaften der Säuren und Basen befassen und zeigen, auf welche Weise wir ein Maß für ihre Affinität zum Wasserstoffion gewinnen können.

II.

1. Als Säuren bezeichnet man gewöhnlich diejenigen Verbindungen, welche in wässriger Lösung Wasserstoffionen, als Basen diejenigen, welche Hydroxylionen abspalten können. Es ist vor allem das Verdienst Brönsteds²⁾, darauf hingewiesen zu haben, daß dieses Verhalten der Säuren und Basen in wässriger Lösung, ein Spezialfall einer viel allgemeineren Erscheinung ist. Brönsted nennt „Säure“ jede Verbindung, welche ein Wasserstoffion (Proton, Wasserstoffkern) abgeben kann, Base dagegen jede Verbindung, welche ein solches aufnehmen kann. Ob es sich dabei um elektrisch neutrale Moleküle oder um Ionen handelt, ist gleichgültig. Eine Säure wird durch die Abgabe eines Protons zur Base, denn sie kann nun wieder ein Proton aufnehmen; die Base wird durch Aufnahme eines Protons zur Säure.

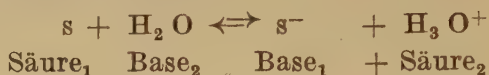
Eine Säure kann nun ihre Wirksamkeit nur dann entfalten, wenn gleichzeitig eine Base anwesend ist, die das Proton aufnehmen kann, eine Base nur dann, wenn eine Säure anwesend ist, die ihr Proton abgibt. Der Säure-Basenfunktion liegt also allgemein das folgende Schema zugrunde:



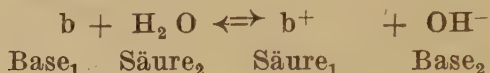
¹⁾ Klin. Wochenschr. **8**. 2129.

²⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas. **42**. 718 (1923); Journ. physical chem. **30**. 777 (1926); Ber. **61**. 2049 (1928).

Bei der Anwendung seiner Theorie auf wässrige Lösungen geht *Brönsted* von der Tatsache aus, daß das Wasserstoffion stets hydratisiert ist. Für die klassische Auffassung der Säuren und Basen ist dies eine Erscheinung von nebensächlicher Bedeutung. Sie ist aber in der *Brönsted*schen Theorie die Bedingung dafür, daß eine Säure in wässriger Lösung ihre Funktion überhaupt ausüben kann. Die Schemata für die „Dissoziation“ von Säuren und Basen sind deshalb folgende:



und



Das Auftreten des „Wasserstoffions“ H_3O^+ und des Hydroxylions, das die klassische Theorie als Charakteristikum der Säuren und Basen benutzt, ist also eine nebensächliche, durch die Natur des Lösungsmittels bedingte Erscheinung.

Wir können auf weitere Konsequenzen, die sich aus der *Brönsted*schen Theorie ergeben, hier nicht eingehen, aber wir werden in der vorliegenden Darstellung in seinem Sinne die Säuren stets als Verbindungen auffassen, welche Wasserstoffionen abgeben, die Basen als solche, die Wasserstoffionen aufnehmen können. (Konsequenterweise müßten wir dann die Säureanionen als Basen, die ionisierte Form der Basen als Säuren bezeichnen. Wir sehen aus naheliegenden Gründen von einer solchen Änderung der Nomenklatur ab und verwenden die Ausdrücke in ihrem gewöhnlichen Sinne.)

2. Das Säureanion und das nicht ionisierte Molekül der Base haben eine gewisse Affinität zum Wasserstoffion. Sie reagieren mit demselben nach dem Schema:



Daraus folgen dem Massenwirkungsgesetz gemäß die Beziehungen

$$\frac{(s^-)(\text{H}^+)}{(s)} = k_s, \quad \frac{(b)(\text{H}^+)}{(b^+)} = \kappa_b.$$

Die „Dissoziationskonstanten“ k_b sind mit den „Affinitätskonstanten“ κ_b verknüpft durch die Beziehung:

$$k_b \kappa_b = k_w.$$

Wir messen gewöhnlich die „Stärke“ einer Säure oder Base an ihrer Fähigkeit Salze zu bilden. Je größer die Affinität eines Säureanions zum Wasserstoffion ist, desto weniger wird eine Base

ihm dasselbe entreißen können, desto weniger wird die Säure also imstande sein, mit ihr ein Salz zu bilden, d. h. je größer die Affinität eines Säureanions zum Wasserstoffion ist, desto schwächer ist die Säure, umgekehrt hat eine geringe Affinität des Basenmoleküls zum Wasserstoffion eine geringe Salzbildung zur Folge. Eine Base ist also um so schwächer, je geringer die Affinität ihres Moleküls zum Wasserstoffion ist.

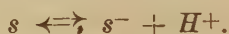
Ist außer der Base kein anderer Körper in der Lösung vorhanden, der Wasserstoffionen abgeben kann, so entnimmt sie dieselben dem Wasser, wobei Hydroxylionen frei werden, wie es das obige Schema zeigt. Das Alkalisieren einer Lösung nach Zusatz einer Base ist also nur ein Spezialfall, der viel allgemeineren Fähigkeit der Basen, aus Verbindungen, die ein Proton abgeben können, den negativen Bestandteil in Freiheit zu setzen.

Es wird uns im folgenden hauptsächlich die Frage interessieren, welche Verschiebung der Reaktion in einer gegebenen Lösung durch Zusatz von Säure oder Base hervorgerufen wird. Wir können uns an Hand der skizzierten Auffassung davon ein sehr anschauliches Bild machen. Die Wirkung einer Säure besteht in einer Vermehrung der Wasserstoffionen. Je größer die Affinität der in der Lösung vorhandenen Stoffe zum Wasserstoffion ist, um so mehr Wasserstoffionen können sie binden und desto geringer ist also die Verschiebung der Reaktion. Stoffe, die eine große Affinität zum Wasserstoffion haben, sind: freie Basen und die Anionen schwacher Säuren, zu denen auch das Hydroxylion zu rechnen ist. Die Wirkung einer Base besteht in einer Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration. Die Base setzt sich mit allen Stoffen, die Wasserstoffionen abgeben können (zu denen auch das Wasser zu rechnen ist) ins Gleichgewicht. Der Anteil, den ein bestimmter Stoff an die von der Base gebundenen Wasserstoffionen liefert, wird verhältnismäßig um so größer sein, je geringer seine Affinität zum Wasserstoffion ist. Für die dem Wasser entzogenen Wasserstoffionen tritt eine gewisse Menge freier Hydroxylionen auf. Je geringer also der Anteil ist, den das Wasser an die von der Base gebundenen Wasserstoffionen liefert, um so geringer ist die Reaktionsverschiebung. Die Änderung der Reaktion ist daher klein, wenn in der Lösung Stoffe vorhanden sind, die eine geringere Affinität zum Wasserstoffion haben und dementsprechend dasselbe leichter an die Base abgeben als das Hydroxylion. Solche Stoffe sind alle Säuren (mit Ausnahme von extrem schwachen) und ionisierte schwache Basen.

Die Affinität, von der hier die Rede ist, hängt letzten Endes vom Bau der Säure und Basenmoleküle ab. Es sind zwar verschiedene Regeln über den Zusammenhang von Konstitution und Stärke der Säuren bekannt. Über den eigentlichen Elementarvorgang aber, die Aufnahme und Abgabe des Wasserstoffions, wissen wir sehr wenig. Der Weg, den die Chemie in den meisten Fällen noch gehen muß, ist, um einen Ausdruck von *Lewis* und *Randall* zu gebrauchen „die breite Heerstraße der Thermodynamik“. Wo wir keinen Einblick in die feinere Dynamik der molekularen Vorgänge haben, müssen wir uns damit begnügen, die Bilanz der Energieänderungen aufzustellen, die bei der Reaktion wägbarer Mengen der Stoffe zu beobachten sind. Die beiden Hauptsätze erlauben uns dann, die gewünschten zahlenmäßigen Beziehungen aufzufinden¹⁾.

Die Thermodynamik zeigt, daß ein rationelles Maß für die bei einer chemischen Reaktion sich betätigenden „Affinitäten“ oder „chemischen Kräfte“ die Änderung der freien Energie ist. Zu ihrer Messung benutzt man zweckmäßig einen reversiblen isothermen Vorgang, denn in diesem Fall ist ihre Änderung gleich der maximalen äußeren Arbeit, die man aus dem Vorgang gewinnen kann. Kann man die Reaktion zur Erzeugung elektrischer Energie in einer galvanischen Kette verwenden, so läßt sie sich durch eine einfache Potentialmessung ermitteln.

3. Die uns interessierende Reaktion ist die Verbindung eines Säureanions mit einem Wasserstoffion, oder der umgekehrte Vorgang, die Dissoziation eines Säuremoleküls:



Will man die Änderung der freien Energie bei diesem Vorgang mit Hilfe einer reversiblen galvanischen Kette messen, so muß man die Anordnung so treffen, daß bei Betätigung der Kette keine osmotische Arbeit geleistet wird. Dies kann folgendermaßen geschehen:

Wir denken uns zwei Puffergemische schwacher Säuren vom selben Dissoziationsgrad (gleiches Verhältnis von Säure und

¹⁾ Die beiden Hauptsätze genügen freilich zur Beschreibung der chemischen Vorgänge in zahlreichen Fällen nur dann, wenn man eine unbegrenzt langsame Einstellung des Gleichgewichtes annimmt. Zur Erklärung des tatsächlichen Reaktionsablaufes muß man auf elementare Vorgänge zurückgreifen. Es zeigen sich z. B. merkwürdige Unstimmigkeiten zwischen der tatsächlich beobachteten Bindungsfestigkeit der Atome im Molekül und der aus thermochemischen Daten berechneten (*Ebel* und *Bretscher*: *Helv. chim. acta.* **11.** 281; **12.** 443). So geben die *Fajanschen* Rechnungen für die C-C-Bindung in aliphatischen Kohlenwasserstoffen einen konstanten Wert, während tatsächlich die Stabilität dieser Bindung je nach den Substituenten ganz verschieden ist. Es scheint, daß im Molekül die Energie oscillatorisch zwischen den verschiedenen Bindungen schwankt und daß für die Reaktionsfähigkeit einer Bindung die extremen Zustände maßgebend sind. (Siehe auch *Wassermann*: *Helv. chim. acta* **13.** 113 [1930]).

Salz) und derselben Gesamtkonzentration. Die Dissoziationskonstante der schwächeren Säure sei k_1 , der stärkeren k_2 . In beide Lösungen stecken wir eine Wasserstoffelektrode und verbinden sie zu einer Kette. Die Erfahrung zeigt, daß die in der stärkeren Säure steckende Elektrode der positive Pol der Kette ist.

Eine einfache Rechnung, die wir nicht ausführen wollen, zeigt, daß bei dieser Anordnung keine osmotische Arbeit geleistet wird und daß am positiven Pol der Kette beim Durchgang einer sehr kleinen Strommenge gleich viele Wasserstoffionen in Wasserstoffmoleküle übergehen wie am negativen Wasserstoffion aus molekularem Wasserstoff entstehen. Die Änderung der freien Energie des Systems ist also proportional der Differenz $F_2 - F_1$, wenn F_2 die Änderung der freien Energie bei der Dissoziation eines Moleküls der stärkeren, F_1 ihre Änderung bei der Dissoziation eines Moleküls der schwächeren Säure bedeutet¹⁾.

Die Anwendung der *Nernstschen* Formel auf die vorliegende Anordnung gibt für das Potential den Wert

$$\pi = RT \ln k_2/k_1 = RT \frac{1}{\ln 10} (p k_1 - p k_2),$$

drückt man π in Volt aus, so wird dies für 18°

$$0.0577 (p k_1 - p k_2).$$

Bei reversibler Führung ist das Potential gleich der Änderung der freien Energie des elektrometrisch wirksamen Vorganges. Es gilt also in unserem Fall die Beziehung:

$$F_2 - F_1 = 0.0577 (p k_2 - p k_1).$$

Das heißt, der negative Logarithmus der Dissoziationskonstanten ist ein Maß für die Änderung der freien Energie bei der Dissoziation eines Moleküls der Säure, also auch für die Affinität ihres Anions zum Wasserstoffion. Dieser Satz gilt ganz allgemein für alle Gleichgewichtskonstanten und folgt unmittelbar aus den allgemeinsten thermodynamischen Prinzipien. Es schien aber wünschenswert, denselben an einem Beispiel zu demonstrieren, das jedem mit der pH-Messung Vertrauten wohlbekannt ist.

Einfache thermodynamische Grundsätze zeigen, daß die Änderung der freien Energie bei der Dissoziation eines Moleküls Null gesetzt werden kann, wenn seine Dissoziationskonstante = 1 ist.

¹⁾ Die „Änderung der freien Energie bei der Dissoziation“ ist die Differenz zwischen der freien Energie der entstandenen Ionen und der undissoziierten Säure.

Es gilt also der Satz:

Die Änderung der freien Energie bei der Dissoziation eines Säuremoleküls ist nach Abzug der osmotischen Arbeit proportional pk_s , und zwar $579 \cdot pk_s$ cal. Man kann daher die Affinität irgendeiner sauren Gruppe zum Wasserstoffion dem reziproken Wert ihrer Dissoziationskonstanten proportional setzen.

Man nennt deshalb die Größe $\frac{1}{k_s}$ auch die „Affinitätskonstante“ der Säure. Entsprechend gilt für Basen: Die Änderung der freien Energie bei der Dissoziation des Kations in freie Base und Wasserstoffion ist proportional der Größe $(pk_w - pk_b)$ und deshalb ist die Affinität direkt proportional der Dissoziationskonstanten k_b .

Die gebräuchliche Dissoziationskonstante der Basen gilt nämlich für ihr Gleichgewicht mit dem Hydroxylion. Wir betrachten hier aber das Gleichgewicht der Base mit dem Wasserstoffion. Daher rührt dieser Unterschied gegenüber der Säure.

4. Wir werden in einem der nächsten Kapitel zeigen, daß diejenige Wasserstoffionenkonzentration, für welche die Pufferung einen maximalen Wert aufweist, denselben Zahlenwert hat wie die Dissoziationskonstante der sauren oder basischen Gruppe, welche die Pufferung bewirkt. Es deutet also jedes Maximum der Pufferung, das wir aus der Neutralisationskurve bestimmen können, auf eine Gruppe hin, welche Wasserstoffionen aufnehmen oder abgeben kann und die entsprechenden pH-Werte sind um so größer, je größer die Affinität der Gruppe zum Wasserstoffion ist.

So findet man z. B. für die Aminosäure Lysin Maxima der Pufferung für die Werte $pH_1 = 2.0$, $pH_2 = 9.5$, $pH_3 = 10.7$. Dem ersten entspricht eine Carboxylgruppe, den beiden anderen je eine Aminogruppe. Fig. 1214 zeigt schematisch die Titrationskurve und die Abhängigkeit der Pufferung vom pH. Handelt es sich um saure Gruppen, z. B. Carboxylgruppen, so sind diejenigen, denen das größere pH entspricht, die schwächeren Säuren, liegen dagegen basische Gruppen vor, so entspricht das größere pH den stärkeren Basen.

Man muß sich hier vor dem Irrtum hüten, daß man jeden Stoff, der in Lösung Wasserstoffionen bindet, seiner Konstitution nach für eine Base und jeden, der Hydroxylionen bindet (Wasserstoffionen abgibt), für eine Säure ansieht. Ein Stoff, der bei Säurezusatz Wasserstoffionen bindet, kann seiner Konstitution nach

ebensowohl saurer als basischer Natur sein. Es kann z. B. eine NH_2 -Gruppe Wasserstoffionen binden, ebensogut kann dies aber eine ionisierte Carboxylgruppe. Fügen wir zu einem Acetat Säure zu, so ist es das Acetation, welches die Wasserstoffionen bindet und daher als freie Essigsäure in der Lösung erscheint. Man muß immer erst entscheiden, ob eine Gruppe ionisiert ist oder nicht, ehe man sie für die Pufferwirkung bei Zusatz von Säure oder Lauge verantwortlich machen kann. Wir werden bei der Besprechung der Aminosäuren (2. Teil, Kapitel IV) noch einmal auf diese Frage zurückkommen.

III.

Die Aktivitätstheorie der Elektrolyte.

1. Unsere nächste Aufgabe wird nun darin bestehen, für einige einfache Lösungen die Bedingungen des Gleichgewichtes aufzustellen, damit wir die Gleichungen ihrer Neutralisationskurven tatsächlich herleiten können. Hierzu wird uns vor allem das Massenwirkungsgesetz dienen. In seiner klassischen Form, in der es meistens gebraucht wird, gibt es an, in welchem Verhältnis die Konzentrationen der reagierenden Stoffe zueinander stehen müssen, wenn die Zusammensetzung der Lösung sich nicht verändern soll. In dieser Gestalt ist aber das Gesetz nicht streng richtig, sondern es stellt nur eine erste Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse dar. Es hat sich gezeigt, daß gerade in den Lösungen, die Elektrolyte enthalten, Neutralsalze, Säuren oder Basen, die Abweichungen besonders stark sind. Wir müssen deshalb kurz auf die Grundlagen des Massenwirkungsgesetzes eingehen und zeigen, in welchen Grenzen es gültig ist.

Dabei gehen wir am besten vom Begriff der „freien Energie“ aus, den wir schon im vorhergehenden Kapitel verwendet haben. Führen wir irgendein System auf reversiblen Weg in einen anderen Zustand über, so ist dabei die Änderung der freien Energie gleich der maximalen Arbeit, die es beim Übergang leisten kann oder die es verbraucht. Lassen wir z. B. in der vorher beschriebenen Konzentrationskette die Entladung sehr langsam vor sich gehen, d. h., entnehmen wir ihr nur sehr wenig Strom, so können wir den Vorgang praktisch als reversibel ansehen, und die Änderung der freien Energie wird gemessen durch die elektromotorische Kraft der Kette. Sie tritt hier in Form elektrischer Energie auf.

Die Zustandsänderungen der Lösungen, die uns interessieren, sind meist sehr einfacher Art. Sie bestehen darin, daß die Konzentration der gelösten Stoffe verändert wird und daß gelöste Teilchen sich vereinigen oder dissoziieren. Für die Änderung der

freien Energie bei der Dissoziation haben wir im letzten Kapitel ein Maß gefunden, nämlich den negativen Logarithmus der Dissoziationskonstanten. Wir müssen nun noch die Änderung der freien Energie mit der Konzentration untersuchen.

Die partielle freie Energie¹⁾ eines Stoffes hängt von der Wechselwirkung aller Moleküle ab, welche die Lösung enthält, also sowohl von der Wirkung der Moleküle des Lösungsmittels auf die Moleküle der gelösten Stoffe als auch von der gegenseitigen Beeinflussung der Moleküle des gelösten Stoffes. In den Lösungen, die dem „idealen“ Zustand nahekommen, ist diese letztgenannte Wechselwirkung so klein, daß man sie vernachlässigen kann. Die Verhältnisse gestalten sich dann besonders einfach. Man kann leicht zeigen (siehe z. B. *Planck*: Thermodynamik 1922, S. 230), daß man in diesem Fall die Abhängigkeit der freien Energie von der Konzentration durch die folgende Beziehung darstellen kann

$$F = F_0 + RT \cdot \ln c.$$

F_0 ist die freie Energie, wenn die Konzentration des Stoffes gleich der Einheit ist²⁾. Durch genügende Verdünnung kann man jede wirkliche Lösung in eine angenähert ideale überführen.

Im allgemeinen aber findet in allen wirklichen Lösungen eine Wechselwirkung zwischen den Molekülen der gelösten Stoffe statt und die oben angeschriebene Beziehung wird eine etwas andere. Wenn wir die Art der Kräfte kennen, die zwischen den Molekülen wirksam sind (z. B. elektrische, wenn es sich um Ionen handelt), so können wir uns einen Vorgang ausdenken, durch welchen man das Molekül auf reversiblen Wege in einen Zustand überführen kann, in dem es keine Kraftwirkung auf seine Nachbarmoleküle mehr ausübt. Im Falle eines Ions z. B. wird man dies angenähert erreichen können durch Entfernung der elektrischen Ladung. Man muß nun berücksichtigen, daß die Energieänderung, die mit diesem Vorgang verknüpft ist, durch die umgebenden Moleküle beeinflusst werden kann, mit anderen Worten, diese Energieänderung kann

¹⁾ Sind in einer Lösung verschiedene Stoffe enthalten mit den Konzentrationen c_1, c_2 usw. und ändert man die Konzentration eines jeden um einen sehr kleinen Betrag, so ist die Gesamtänderung der freien Energie

$$\frac{\partial F}{\partial c_1} \Delta c_1 + \frac{\partial F}{\partial c_2} \Delta c_2 + \dots$$

Man nennt die Größen $\frac{\partial F}{\partial c_1}, \frac{\partial F}{\partial c_2}, \dots$, welche die Änderung der partiellen freien Energie eines Stoffes pro Mol angeben, seine partielle molare freie Energie. Wenn wir im folgenden von der freien Energie ohne nähere Angabe sprechen, so ist damit diese Größe gemeint.

²⁾ Für die der Thermodynamik unkundigen Leser sei bemerkt, daß man stets nur Differenzen der freien Energie angeben kann, nie absolute Werte. F_0 kann deshalb willkürlich gewählt werden.

verschieden sein, wenn man den Vorgang in Lösungen verschiedener Konzentration vor sich gehen läßt. Dies trifft gerade bei Ionen zu. Das Potential in der Umgebung eines Ions setzt sich zusammen aus einem Anteil, der vom betrachteten Ion selbst, und einem Anteil, der von den umgebenden Ionen herrührt. Dieser letztere Anteil ist natürlich je nach der Konzentration ein verschiedener, und damit auch der Energieverbrauch bei der Aufladung.

Wir denken uns nun mit der Lösung eines starken Elektrolyten den folgenden Kreisprozeß ausgeführt: Wir verdünnen isotherm und reversibel (mit Hilfe eines semipermeablen Stempels) die Lösung bis zu einer sehr kleinen Konzentration, bei welcher die Wechselwirkung der Ionen verschwindet, die Lösung also als ideal angesehen werden darf. Hierbei gewinnt man die Arbeit A . Weil die Verdünnung reversibel ausgeführt wird, kann man A gleich der Änderung F der freien Energie setzen. Dann entladen wir die Ionen wie oben angedeutet auf reversiblen Wege, wobei wir die Arbeit E_0 gewinnen. Bringen wir den Stoff nun wieder auf seine anfängliche Konzentration, so verbrauchen wir die Arbeit A' . Laden wir schließlich die Moleküle auf reversiblen Wege, so wird dabei die Arbeit E verbraucht. Da wir den Elektrolyten wieder in seinen Anfangszustand zurückgeführt haben, muß die gesamte Änderung seiner molaren freien Energie Null sein:

$$F' - F + E_0 - E = 0.$$

$F' - F = \Delta F$ ist die Differenz der freien Energie des wirklichen und des entladenen Elektrolyten bei gleicher Konzentration. Sie ist gleich $E - E_0$, hängt also von der Wechselwirkung sämtlicher Ionen ab. Ähnliche Überlegungen lassen sich ganz allgemein durchführen. Für jeden wirklichen Stoff gilt die Beziehung:

$$F = F_0 + RT \cdot \ln c + \Delta F;$$

schreibt man ΔF in der Form $RT \cdot \ln \gamma$, so erhält man

$$F = F_0 + RT \cdot \ln (c \cdot \gamma).$$

Man nennt die Größe γ den Aktivitätskoeffizienten der betreffenden Molekülsorte und das Produkt mit der Konzentration ihre Aktivität. Bei starker Verdünnung nähert sich der Aktivitätskoeffizient asymptotisch dem Wert 1. Die Aktivität wird also gleich der Konzentration.

Man erhält nun das Massenwirkungsgesetz in seiner strengen Form einfach dadurch, daß man an Stelle der Konzentrationen die Aktivitäten setzt. Die Gleichgewichtsbedingung in der Lösung einer schwachen Säure lautet deshalb

$$\gamma_{s^-} [s^-] \cdot \gamma_{H^+} [H^+] = k [s] \cdot \gamma_s \text{ oder } (s^-) (H^+) = k (s) \quad (6).$$

Wir unterscheiden im folgenden nach dem Vorschlag von *Clark* die Aktivität von der Konzentration eines gelösten Stoffes dadurch, daß wir sein Symbol in runde Klammern setzen, während wir zur Bezeichnung der Konzentration eckige Klammern verwenden. Bei Verwendung physikalischer Methoden, wie Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, der Siedepunktserhöhung, des Dampfdruckes, des Potentials einer galvanischen Kette usw. erhält man stets Aktivitäten. So ist z. B. die Größe, die man bei der potentiometrischen pH-Bestimmung aus dem gemessenen Potential errechnet, die Aktivität der Wasserstoffionen und nicht deren Konzentration. Das Symbol pH soll im folgenden stets den negativen Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität und nicht der Wasserstoffionenkonzentration bezeichnen. Hingegen erhält man durch chemisch-analytische Methoden die Konzentration der Stoffe. Wir werden diesem Umstand Rechnung tragen, wenn wir die Gleichung der Titrationskurven aufstellen.

2. Bei den Elektrolyten, liegen die Verhältnisse insofern einfach, als wir hier die Kräfte kennen, welche die Abweichung vom „idealen“ Verhalten bedingen: es ist die elektrostatische Anziehung und Abstoßung der Ionen. Besonders ausgeprägt sind die Abweichungen bei den starken Elektrolyten, wie den Neutralsalzen, den starken Säuren und Basen. Sie sind so groß, daß man lange Zeit die unvollständige Dissoziation der starken Elektrolyten angenommen hat. Es hat sich jedoch gezeigt, daß dieser Annahme ernstliche Schwierigkeiten im Wege stehen und man ist dazu geführt worden, zum wenigsten in Lösungen von geringer Konzentration die starken Elektrolyte als total dissoziiert anzusehen. Die Abweichungen vom Verhalten idealer Lösungen rühren wesentlich von den interionischen elektrostatischen Kräften her. Tabelle 1, die dem Buch von *Lewis und Randall*¹⁾ entnommen ist, soll die Größenordnung der Abweichungen veranschaulichen. Sie enthält die Aktivitätskoeffizienten einiger Salze. Zu ihrem Verständnis sind noch folgende Bemerkungen nötig.

Wir haben bis jetzt nur von den Aktivitätskoeffizienten solcher Stoffe gesprochen, deren Molekeln sich in der Lösung nicht verändern, also keine chemischen Reaktionen eingehen und nicht dissoziieren. Es bedarf also einer besonderen Definition, was wir unter den Aktivitätskoeffizienten eines dissoziierenden Elektrolyten verstehen wollen. Sei $A_n B_m \rightleftharpoons n A^+ + m B^-$ sein Dissoziationsschema. Dann besteht die Gleichgewichtsbedingung:

$$(A^+)^n (B^-)^m = k (A_n B_m).$$

Nun können wir über die Konzentration des undissoziierten Salzes in der Lösung nichts Sicheres aussagen. Sie ist wahrscheinlich sehr

¹⁾ Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen. Wien 1928, *Springer*.

klein. Für die thermodynamische Behandlung der Frage ist dies gleichgültig. Man wählt die Einheit für die Aktivität des undissoziierten Salzes so, daß der obige Ausdruck in

$$(A^+)^n (B^-)^m = (A_n B_m)$$

übergeht und nennt das geometrische Mittel des Produktes links die „mittlere Ionenaktivität“ $a_{\pm}$ des Salzes. Es ist also

$$a_{\pm} = (A_n B_m)^{\frac{1}{n+m}}.$$

Man definiert nun den Aktivitätskoeffizienten des Salzes derart, daß er bei unbegrenzter Verdünnung gleich 1 wird. Soll dies der Fall sein, so darf man ihn nicht einfach dem Quotienten aus der mittleren Ionenaktivität und der molaren Konzentration c gleichsetzen, erwürdedann bei unendlicher Verdünnung den Wert $n \cdot m$ annehmen. Deshalb setzt man

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{c \cdot (n \cdot m)^{\frac{1}{n+m}}} = (\gamma_A^n \gamma_B^m)^{\frac{1}{n+m}} \quad . \quad . \quad (7a).$$

Dies gibt logarithmiert:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{n \log \gamma_A + m \log \gamma_B}{n + m} \quad . \quad . \quad . \quad (7b).$$

TABELLE 1.

Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte.

(Nach Lewis und Randall: Thermodynamik.)

Molarer Gehalt	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1
HCl	0.924	0.894	0.860	0.814	0.783	0.762	0.823
Li Cl	0.922	0.892	0.743	0.804	0.774	0.754	0.766
Na Cl	0.922	0.892	0.842	0.798	0.752	0.689	0.650
KCl	0.922	0.892	0.840	0.794	0.740	0.682	0.634
KOH	0.92	0.89	0.84	0.80	0.75	0.73	0.75
KNO ₃	0.916	0.878	0.806	0.732	—	—	—
Ag NO ₃	0.902	0.857	0.783	0.723	0.655	0.526	0.396
KIO ₃ , Na IO ₃	0.882	0.840	0.765	0.692	—	—	—
Ba Cl ₂	0.716	0.655	0.568	0.501	—	—	—
Cd Cl ₂	0.532	0.44	0.30	0.219	—	—	—
K ₂ SO ₄	0.687	0.614	0.505	0.421	—	—	—
H ₂ SO ₄	0.617	0.519	0.397	0.313	0.244	0.178	0.150
La (NO ₃) ₃	0.571	0.451	0.391	0.326	0.271	—	—
Mg SO ₄	0.404	0.321	0.225	0.166	0.119	—	—
Cd SO ₄	0.404	0.324	0.220	0.160	—	—	—
Cu SO ₄	0.404	0.320	0.216	0.158	—	—	—

3. Die Annahme, daß in verdünnten Lösungen die verminderte Aktivität der starken Elektrolyte auf interionische elektrostatische Kraftwirkungen zurückzuführen sei, ist schon verschiedenen Theorien zugrunde gelegt worden. Doch haben erst die Arbeiten von *Debye* und *Hückel* zu befriedigenden Resultaten geführt. Ihre Theorie gibt in erster Linie die Grenzesetze für sehr verdünnte Lösungen an. Durch Einführung eines „scheinbaren“ Ionenradius, der ein Maß ist für die Hydratation der Ionen und empirisch bestimmt werden muß, läßt sich ihr Gültigkeitsbereich auch auf Konzentrationen von etwa 0.1- bis 0.5-molar ausdehnen.

Der Aktivitätskoeffizient irgendeines Ions ist gegeben durch den Ausdruck

$$-\log \gamma_i = \frac{1}{2,303} \cdot \frac{\epsilon^2 \cdot z_i^2}{2 D k T} \cdot \frac{\kappa}{1 + a \kappa} \quad \dots \quad (8).$$

Darin bedeutet:

D die Dielektrizitätskonstante des Wassers,

ϵ das elektrische Elementarquantum,

z_i die Wertigkeit der Ionen,

k die *Boltzmannsche* Konstante,

N die *Loschmidtsche* Zahl,

T die absolute Temperatur,

κ die Reziproke einer Länge von molekularen Dimensionen, gegeben durch

$$\kappa^2 = \frac{4 \pi \cdot \epsilon^2}{D k T} \frac{N}{1000} \mu \quad \dots \quad (9).$$

μ ist die sogenannte „Ionenstärke“, die „ionic strength“ der englischen und amerikanischen Autoren. Damit ist die Summe

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c z^2 \quad \dots \quad (10)$$

gemeint. Sie ist über sämtliche in der Lösung vorhandenen Ionensorten zu erstrecken.

a ist der empirisch zu bestimmende scheinbare Ionenradius; er gibt an, bis auf welche Entfernung sich irgendein anderes Ion dem betrachteten Ion nähern kann.

Setzt man die Zahlenwerte der Konstanten ein, so findet man für Zimmertemperatur den Ausdruck

$$-\log \gamma_i = 0.5 z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 - 3,3 \cdot 10^7 \cdot a \sqrt{\mu}} \quad \dots \quad (11).$$

Für starke Verdünnung kann der Nenner gleich 1 gesetzt werden und man findet

$$-\log \gamma_i = 0.5 z_i^2 \sqrt{\mu} \quad \dots \quad (12).$$

Hingegen kann man für hohe Konzentrationen empirische Korrektionsglieder anbringen:

$$-\log \gamma_1 = 0.5 z_1^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 3 \cdot 10^7 a \sqrt{\mu}} - K \mu \quad (13).$$

Sehr bequem ist oft eine Form der Gleichung, die von *Brönsted* angegeben worden ist¹⁾.

$$-\log \gamma_1 = 0.5 z_1^2 \sqrt{\mu} - B \mu \quad (14).$$

B hängt von den spezifischen Eigenschaften der vorhandenen Salze ab.

Die Formeln lassen folgendes erkennen: Die Aktivität eines Ions hängt ab von der Konzentration und Wertigkeit sämtlicher in der Lösung anwesenden Ionen. Besonders stark ist der Einfluß der Wertigkeit, da sie als Quadrat in die Formel eingeht. Für die Wirkung eines Salzes ist maßgebend sein Wertigkeitstypus, denn der Ausdruck, durch welchen der Wertigkeitstypus des Salzes in die Formeln eingeht, ist die oben definierte Ionenstärke. Daß diese Größe für das Verhalten der starken Elektrolyten maßgebend ist, haben schon vor Aufstellung der *Debye-Hückelschen* Theorie mit bewunderswürdigem Scharfblick *Lewis* und *Randall* erkannt. Man kann die Ionenstärke aus der molaren Konzentration eines Salzes durch einfache Multiplikation mit einem Faktor erhalten, der für den Wertigkeitstypus des Salzes charakteristisch ist. Ist nämlich $A_n B_m$ die Formel des Elektrolyten, c seine molare Konzentration, so ist die Ionenstärke

$$\mu = \frac{1}{2} (n c m^2 + m c n^2) = \frac{1}{2} m n (n + m) c.$$

Eine Vertauschung des Anions mit dem Kation läßt also den Faktor ungeändert. Ein Salz mit zweiwertigem Kation und einwertigem Anion z. B. ist äquivalent einem Salz mit zweiwertigem Anion und einwertigem Kation. Die Faktoren nehmen für die verschiedenen Typen folgende Zahlenwerte an:

Wertigkeitstypus	Faktor	$\sqrt{\text{Faktor}}$
1-1wertig	1	1
1-2 „	3	1.732
1-3 „	6	2.450
2-2 „	8	2.828
2-3 „	15	3.873
3-3 „	27	5.196

¹⁾ Trans. Farad. Soc. 23. 419 (1927).

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Berechnungsweise ist immer die vollständige Dissoziation des Elektrolyten. Sie kann deshalb, streng genommen, nur auf verdünnte Lösungen angewandt werden.

Für die biologisch interessanten Puffersysteme kommen hauptsächlich zweierlei Erscheinungen in Frage, die durch die klassische Dissoziationstheorie nicht gedeutet werden können: die Veränderung des pH in einer Pufferlösung bei der Verdünnung und die „Salzeffekte“ in Lösungen, welche Neutralsalze enthalten. Im nächsten Kapitel werden wir zeigen, daß die Wasserstoffionenkonzentration in einem Puffergemisch, nach der klassischen Dissoziationstheorie berechnet, nur vom gegenseitigen Verhältnis der gesamten Säure zur gesamten Base abhängig sein sollte. Eine Verdünnung sollte also keinen Einfluß auf das pH haben. Ebenso sollte der Zusatz eines Neutralsalzes keine Änderung hervorrufen. Tatsächlich aber wird sowohl durch Verdünnung als auch durch Salzzusatz das pH der Lösung geändert. Diese Erscheinung kann durch die Aktivitätstheorie der Elektrolyten befriedigend erklärt werden.

Wir können nun zur Besprechung der typischen Neutralisationskurven übergehen.

IV.

Die Titrationskurven schwacher Säuren und Basen¹⁾.

Bei allen folgenden Rechnungen schließen wir die sogenannte „wahre“ Salzbildung aus. Wir nehmen an, daß in den Lösungen keine Salz-moleküle existieren, sondern nur die freien Ionen. Aus dem Verhalten der Wasserstoff- und Hydroxylionen, die beide meist wenig dissoziierte Elektrolyte bilden (nämlich schwache Säuren und Basen) bei der Adsorption an Kohle, schließt *Michaelis*, daß vor allem die leicht adsorbierbaren Ionen zu wahrer Salz-bildung neigen. (Eiweiß, organische Farbstoffe, Alkaloide). Man muß sich also bei jeder Anwendung der im folgenden abzuleitenden Gesetze vergewissern, ob die in Frage kommenden Ionen nicht wahre Salze bilden können²⁾.

1. Wir beginnen mit dem einfachen Fall, der Neutralisationskurve einer einbasischen Säure. Die Säure dissoziiert nach dem Schema:



¹⁾ Vergl. *Auerbach* und *Smolczyk*: Zeitschr. f. physik. Chem. **110**. 65 (1925).

²⁾ Über die Lösungs-gleichgewichte in diesem Fall siehe *Michaelis*: Die Wasserstoffionenkonzentration. Berlin 1922. S. 117 ff. Ferner *Biochem. Zeitschr.* **103**. 225 (1920).

Dementsprechend lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$(s^-)(H^+) = k_s(s).$$

Die Gesamtkonzentration der Säure sei S . Die Lösung enthalte pro Volumeneinheit b_0 Äquivalente starke Base und man füge M Äquivalente starke Säure oder Base zu. Dann lautet die Bedingung der elektrischen Neutralität der Lösung:

$$(H^+) + b_0 + M = (OH^-) + (s^-) = (OH^-) + S \frac{k_s \frac{\gamma_s}{\gamma_{s^-}}}{(H^+) + k_s \frac{\gamma_s}{\gamma_{s^-}}}.$$

Hierbei ist angenommen, daß sowohl die starke Säure und Base als auch das Salz der schwachen Säure total dissoziiert sind. In diesem Fall kann man festsetzen, daß M positives Vorzeichen haben soll, wenn dieses Zeichen zugesetzte Säure, negatives, wenn es Lauge bedeutet. Die Neutralisationskurve, die in Wirklichkeit aus einer Titration mit Säure und einer Titration mit Lauge gewonnen wird, läßt sich analytisch durch eine einzige Gleichung darstellen, nämlich

$$M = b_0 + (H^+) - (OH^-) - S \frac{k_s \frac{\gamma_s}{\gamma_{s^-}}}{(H^+) + k_s \frac{\gamma_s}{\gamma_{s^-}}} \quad (15a).$$

Wir beschränken uns hier ein für allemal auf einen pH-Bereich, der etwa zwischen den Werten $pH = 4$ und $pH = 10$ liegt. Dann kann man die Konzentration der Wasserstoff- und Hydroxyionen, deren Größenordnung sicher kleiner als 10^{-4} ist, gegen die anderen Summanden vernachlässigen und man erhält die Gleichung

$$M = b_0 - S \frac{10^{-pk_s + \log \gamma_s - \log \gamma_{s^-}}}{10^{-pH} + 10^{-pk_s + \log \gamma_s - \log \gamma_{s^-}}} \quad (15b),$$

wenn man zugleich mit Ausnahme von S alle Größen logarithmiert.

Es ist üblich, für $k_s + \log \gamma_s - \log \gamma_{s^-}$ die Bezeichnung pk'_s zu setzen:

$$k_s \frac{\gamma_s}{\gamma_{s^-}} = k'_s \quad (15c).$$

Wir betrachten nun erst den „klassischen“ Fall und setzen γ_s und γ_{s^-} gleich 1.

$$M = b_0 - S \frac{10^{-pk_s}}{10^{-pH} + 10^{-pk_s}} \quad (16).$$

Fig. 1205 zeigt die Kurve, die durch diese Gleichung dargestellt wird.

Sie hat folgende allgemeine Eigenschaften:

a) Sie besitzt zwei Asymptoten, die beide der pH-Achse parallel sind. Die eine, an welche sich die Kurve bei abnehmenden Werten von pH anschmiegt, hat den Abstand b_0 von der Abszissenachse, die andere, an die sich die Kurve bei wachsenden Werten von pH anschmiegt, den Abstand $b_0 - S$.

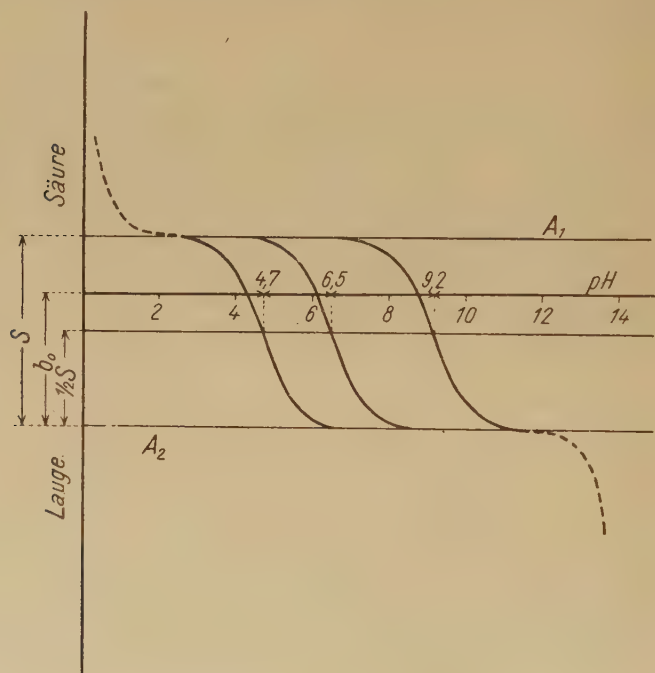


Fig. 1205. Theoretische Titrationskurven dreier Säuren mit den Säureexponenten 4.7 (Essigsäure), 6.5 (erste Stufe der Kohlensäure) und 9.2 (Borsäure). Gleiche Konzentration S und gleiches Verhältnis von freier Säure zu Salz $(S - B_0)/b_0$ in der Ausgangslösung.

A_1 = Asymptote der Moderationskurve bei Titration mit Säure; A_2 = Asymptote bei Titration mit Lauge. Die ansteigenden Äste der Titrationskurve sind gestrichelt.

b) Die Kurve besitzt einen Wendepunkt, der in der Mitte zwischen den Asymptoten liegt. Seine Abszisse ist gleich pK_s , dem negativen Logarithmus der Dissoziationskonstanten.

c) Die Neigung der Kurve im Wendepunkt ist proportional S und unabhängig von k_s ; $\text{tg } \varphi = 0.576 S$.

d) Kurven mit verschiedenem Parameter k_s und gleichem Wert von S gehen durch Parallelverschiebung längs der pH-Achse auseinander hervor (Fig. 1205).

Man findet Kurven dieser Form bei der graphischen Darstellung vieler Erscheinungen. Sie besagen einfach, daß es bei kontinuierlich sich ändernden Bedingungen nur ein beschränktes Gebiet gibt, in welchem die Größe, die von diesen Bedingungen abhängig ist, sich stark verändert; außerhalb dieses Gebietes bleibt sie praktisch konstant. *Michaelis* hat für solche Kurven den Namen „bilevel curves“ vorgeschlagen. Man könnte sie wohl als „Terrassenkurven“ bezeichnen.

Sehr anschaulich demonstrieren die Indikatorfarbstoffe das Verhalten der schwachen Säuren bei Laugenzusatz. Die meisten Indikatoren sind Säuren, deren Anion gefärbt ist, während das undissoziierte Molekül farblos ist oder eine andere Farbe zeigt als das Ion. (Tatsächlich gehen mit der Dissoziation noch kompliziertere Vorgänge einher.) Bei stark alkalischer oder saurer Reaktion ist ihre Farbe praktisch vom pH unabhängig. Es gibt nur einen kleinen Bereich, das „Umschlagsgebiet“, in welchem die Farbe stark vom pH abhängt. Bei einfarbigen Indikatoren ist die Farbtiefe hier angenähert proportional der pH-Änderung.

2. Die aufgezählten Eigenschaften erlauben, aus den Neutralisationskurven verschiedene Schlüsse zu ziehen:

a) Der Abstand der Asymptote, welcher sich die Kurve bei zunehmender Konzentration der Wasserstoffionen nähert, ist gleich der Konzentration der gebundenen Säure, der Abstand der anderen gleich der Konzentration der freien Säure. Wenn man also die Lage der Asymptoten für die empirisch gefundene Titrationskurve bestimmen kann, so kann man diese beiden Größen und damit auch die Gesamtkonzentration der Säure ermitteln. Praktisch läßt sich fast immer nur diejenige Asymptote festlegen, an die sich die Kurve bei abnehmender Wasserstoffionenkonzentration, also bei Titration mit Lauge anschmiegt, denn die Dissoziationskonstanten der meisten schwachen Säuren (d. h. die Wendepunkte ihrer Neutralisationskurven), liegen der unteren Grenze des Bereiches, in welchem die diskutierte Gleichung gilt, so nahe, daß das Gebiet, in welchem die asymptotische Näherung sichtbar würde, außerhalb dieses Bereiches fällt. Die Titrationskurve zeigt aber dort keineswegs ein solch asymptotisches Verhalten, sondern steigt sehr steil an (s. Fig. 1205, gestrichelter Ast der Kurve). Man muß hier die vollständige Gleichung benutzen. Nur für sehr schwache Säuren, wie etwa die Kohlensäure ist die asymptotische Näherung bei Säuretitration erkennbar. Darauf beruht, um bei diesem Beispiel zu bleiben, die Möglichkeit, Carbonate mit Säure zu titrieren. Die asymptotische Näherung äußert sich nämlich in einer sprunghaften Änderung des pH, dem sogenannten „pH-Sprung“. Ein Indikator, dessen Umschlagsgebiet in diesem Bereich liegt, wird also seine Farbe ändern. Bei Säuren, welche

noch schwächer sind als Kohlensäure, etwa der Borsäure, ist umgekehrt der pH-Sprung bei Titration mit Alkali nicht mehr zu erkennen, denn der Wendepunkt liegt nun der oberen Grenze des Gültigkeitsbereiches zu nahe. Nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch ist das Salz stark hydrolytisch gespalten. Fig. 1205 stellt die drei Fälle schematisch dar.

b) Kennt man die Lage der beiden Asymptoten oder, was damit gleichbedeutend ist, die Lage der einen Asymptote und die Gesamtkonzentration der Säure, so kann man den Wendepunkt und damit die Dissoziationskonstante bestimmen. Man kann auf diese Weise eine Säure, von der man weiß, daß sie einbasisch ist, identifizieren. Geht man von der reinen Säure aus ($b_0 = 0$), so ist die Abszissenachse die eine Asymptote. Der Abstand der zweiten ist daher gleich der molaren Konzentration der Säure und

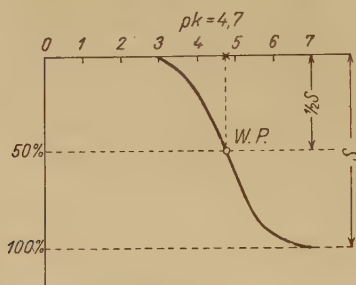


Fig. 1206. Allgemeine Moderationskurve einer einwertigen Säure (Typus der „bivalence curve“). Abszisse: pH, Ordinate: Neutralisation oder Dissoziationsgrad in Prozenten.

WP = Wendepunkt, seine Abszisse ist gleich dem Säureexponenten pH bei Halbneutralisation.

das pH bei Halbneutralisation gleich dem negativen Logarithmus der Dissoziationskonstanten (s. Fig. 1206). Darauf beruht die heute gebräuchlichste Methode zur Bestimmung von Dissoziationskonstanten, auf die wir in den Anwendungen noch näher eingehen werden.

c) Bei Kenntnis des molaren Gehaltes einer Säurelösung kann man unter Umständen aus der Neigung der Kurve darauf schließen, ob es sich um eine einbasische oder eine mehrbasische Säure handelt. Die Neutralisationskurven mehrbasischer Säuren, deren Dissoziationskonstanten nicht sehr weit auseinander liegen, ferner die Neutralisationskurven von Gemischen verschiedener Säuren können derjenigen einer einbasischen Säure sehr ähnlich sehen. Im allgemeinen haben sie aber in ihrem mittleren, fast geradlinig verlaufenden Teil eine andere Neigung. Sicher ist aber nur der Schluß, daß keine einbasische Säure vorliegt, wenn die Neigung von $0.576 \cdot S$ verschieden ist.

d) ein Wendepunkt entspricht nach einfachen Grundsätzen der analytischen Geometrie einem Extremwert der Neigung der Kurve. Im Bereich, auf den wir uns beschränkt haben, ist die Säure- oder Alkalimenge, die nötig ist, um reinem Wasser dasselbe pH zu erteilen wie der Pufferlösung, stets kleiner als 10^{-4} .

Wir können deshalb als Maß der Pufferung einfach die Neigung der Tangente nehmen (s. Kapitel 1, S. 1953). Der Wendepunkt gibt also auch das pH, für welchen die Pufferung ihren maximalen Wert annimmt. Dieser ist gleich der Neigung der Kurve im

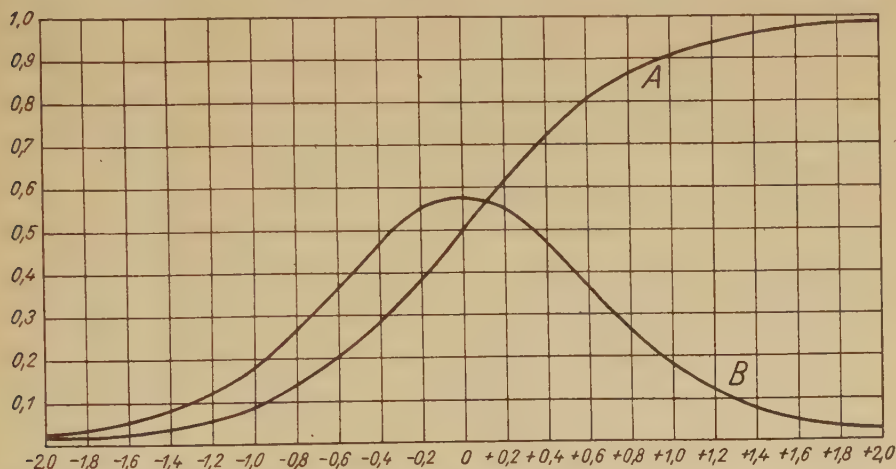


Fig. 1207. Dissoziationsgrad (Kurve A) und Pufferung (Kurve B) einer einbasischen Säure. Die Ordinatenachse geht durch den Wendepunkt. Um den Dissoziationsgrad einer beliebigen Säure mit dem Säureexponenten pK bei einem bestimmten pH zu finden, bildet man die Differenz $pH - pK$ (Vorzeichen berücksichtigen!) und sucht die zugehörige Ordinate auf. Um die Pufferung einer Säure von beliebiger Konzentration zu finden, muß man die zur Differenz $pH - pK$ gehörende Ordinate der Kurve B mit der Säurekonzentration multiplizieren.

(Nach van Slyke.)

Wendepunkt, also 0.576 S. Es gilt also der Satz: Die Pufferung nimmt ihren größten Wert bei derjenigen Wasserstoffionenkonzentration an, deren Zahlenwert gleich der Dissoziationskonstanten ist. Fig. 1207 zeigt, in welcher Weise die Pufferung vom pH abhängig ist.

Aus Gl. (16b) kann man den Zahlenwert der Pufferung berechnen. Man findet:

$$\bar{\beta} = \frac{\beta}{S} = \frac{dM}{dpH} \cdot \frac{1}{S} = \frac{10^{-pH} \cdot 10^{-pK'}}{(10^{-pK'} + 10^{-pH})^2} \cdot \ln 10 \quad (17).$$

B läßt sich auch graphisch bestimmen; van Slyke benützt deshalb die Gleichung, um k' zu berechnen.

Man findet:

$$k' = 10^{-\text{pk}'} = (H^+) \cdot \frac{S - 0.8686 \beta - \sqrt{(0.8685 \beta - S)^2 - 0.756 \beta^2}}{0.8686 \beta}.$$

3. Wir haben früher gezeigt, daß bei kleinen Zusätzen verschiedener Säuren zu einer Lösung die Zahlenwerte der Pufferung sich verhalten wie die Dissoziationsgrade der Säuren beim pH der Lösung. Wir haben den Dissoziationsgrad definiert als das Verhältnis der dissoziierten Säuremoleküle zu ihrer Gesamtzahl, also

$$\alpha_s = \frac{(s^-)}{S} = \frac{k_s'}{k_s' + (H^+)} \quad \dots \quad (18)$$

ist $(H^+)_0$ die Wasserstoffionenaktivität der Lösung, so gilt also

$$\beta_1 : \beta_2 : \dots = \frac{k_1'}{k_1' + (H^+)_0} : \frac{k_2'}{k_2' + (H^+)_0} : \dots$$

Diese Berechnungsweise hat zur Voraussetzung, daß die Salze aus einer schwachen Säure und einer schwachen Base total dissoziiert sind, daß also keine wahre Salzbildung eintritt und daß nicht irgendwelche Nebenreaktionen, wie Komplexbildung und ähnliches, eintreten. Die Formel kann also nur als erste Annäherung gelten. *Michaelis* bezeichnet die Größe $1 - \alpha$ als „Dissoziationsrest“.

4. Von besonderem Interesse ist die Aufgabe, aus dem Alkaligehalt und der Gesamtkonzentration der Säure das pH eines Puffergemisches zu bestimmen. Aus der Beziehung

$$\alpha_s = \frac{k_s'}{k_s' + (H^+)} \quad \text{folgt} \quad (H^+) = k_s' \frac{1 - \alpha_s}{\alpha_s}.$$

Ist der ionisierte Anteil der Säure nicht so klein, daß er sich der Größenordnung der Wasserstoffionenkonzentration nähert, so kann man die Konzentration des Säureanions gleich der Konzentration des Puffersalzes setzen, denn der Anteil, der von der Dissoziation der freien Säure herrührt, ist dann verschwindend klein. Es ist also

$$\alpha = \frac{b_0}{S}$$

$$(H^+) = k_s' \frac{S - b_0}{b_0} \quad \dots \quad (19a).$$

Dies ist die bekannte *Hendersonsche* Gleichung. $S - b_0$ ist die Konzentration der freien Säure, b_0 die Konzentration des Salzes. Wir haben sie gleich der Konzentration der starken

Base gesetzt. Diese Annäherung ist nicht mehr erlaubt, wenn das Salz beträchtlich hydrolysiert. Sie ist aber in dem Bereich, auf den wir uns beschränkt haben, immer gültig. In logarithmischer Form lautet die Gleichung

$$pH = pk'_s + \log \frac{b_0}{S - b_0} \quad . \quad . \quad . \quad (19b).$$

Sie verknüpft drei wesentliche Größen miteinander: pH, Dissoziationskonstante, Verhältnis der freien und gebundenen Säureäquivalente. Sie ist bei allen Untersuchungen über Gleichgewichte zwischen Säuren und Basen eines der wichtigsten Werkzeuge.

Die Größe pk' ist nur dann eine Konstante, wenn die gesamte Ionenstärke der Lösung konstant gehalten wird. Sie wird „scheinbare“ Dissoziationskonstante genannt. Führen wir die wahre thermodynamische Dissoziationskonstante ein, so nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$pH = pk + \log \gamma_s - \log \gamma_{s^-} + \log \frac{b_0}{S - b_0}.$$

Vom Standpunkt der Elektrolyththeorie ist der Aktivitätskoeffizient der undissoziierten Säure als eines nicht ionisierten Stoffes gleich 1 zu setzen. Dies dürfte in nicht zu konzentrierten Lösungen auch tatsächlich der Fall sein. Wir erhalten also:

$$pH = pk_s - \log \gamma_{s^-} - \log \frac{b_0}{S - b_0} \quad . \quad . \quad . \quad (19c).$$

Setzen wir [aus Kapitel III, Gl. (12), (13), (14)] den Wert für $\log \gamma_{s^-}$ ein, so folgt

$$pH = pk_s + 0.5 \sqrt{\mu} + \log \frac{b_0}{S - b_0} \quad . \quad . \quad . \quad (20a)$$

oder

$$pH = pk_s + 0.5 \sqrt{\mu} \frac{1}{1 + 3.3 \cdot 10^7 a \sqrt{\mu}} + \log \frac{b_0}{S - b_0} \quad (20b)$$

oder bei Benutzung der Brönstedtschen Formel

$$pH = pk_s + 0.5 \sqrt{\mu} - B\mu + \log \frac{b_0}{S - b_0} \quad . \quad . \quad (20c).$$

In verdünnten Lösungen ist $B = 0$.

Diese Formeln gestatten die Bestimmung der thermodynamischen Dissoziationskonstanten, wenn a und B bekannt sind.

Man kann nun leicht auch die Änderung des pH bei der Verdünnung eines Puffergemisches berechnen. Wenn sich der Index 1 auf den unverdünnten, der Index 2 auf den verdünnten Zustand bezieht, so gilt

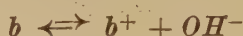
$$pH_2 - pH_1 = 0.5 (\sqrt{\mu_1} - \sqrt{\mu_2}) + B (\mu_2 - \mu_1) \quad (21a)$$

oder in verdünnter Lösung einfach

$$pH_2 - pH_1 = 0.5 (\sqrt{\mu_1} - \sqrt{\mu_2}) \quad (21b).$$

Die Reaktion verschiebt sich also gegen die alkalische Seite.

5. Alle bisherigen Überlegungen lassen sich ohne weiteres auf schwache Basen übertragen. Man nimmt gewöhnlich an, daß die Basen nach dem Schema

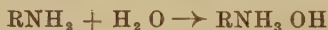


dissoziieren. Bei den Stickstoffbasen muß in diesem Falle ein Hydrat gebildet werden. Der Wirklichkeit entspricht wohl ebenso sehr die Annahme, daß die Basenfunktion in der Addition von Wasserstoffionen besteht.



Der Unterschied ist für die Herleitung der Gleichgewichtsbedingungen belanglos¹⁾. Die zweite Darstellungsart erlaubt aber, die

¹⁾ Sobald es sich aber darum handelt, die Stärke verschiedener Basen zu vergleichen, muß man feststellen, ob sie nicht Hydrate bilden, die in Lösung nur teilweise dissoziiert sind, denn in diesem Falle besteht ein unbekanntes Gleichgewicht zwischen der freien Basis und ihren Hydraten, z. B.



und die Titrationskurve sagt nichts mehr aus über die Affinität der Base zum Wasserstoffion, die das exakte Maß für die Stärke der Basis ist. (Vgl. die Bemerkungen von Kuhn und Wassermann: *Helv. chim. acta.* **11.** 3 [1928].)

Weil die Konzentration des Hydrates unbekannt ist, verwendet man an ihrer Stelle die Summe des Hydrates (oder der Hydrate) und der freien Base, setzt also

$$g = \frac{(RNH_2 + RNH_3OH)(H^+)}{RNH_3^+}.$$

Zwischen Base und Hydrat besteht die Gleichgewichtsbedingung

$$K = \frac{(RNH_2)}{(RNH_3^+ OH^-)}.$$

Daraus folgt:

$$g = x \left(1 + \frac{1}{K} \right),$$

wo x die wirkliche Dissoziationskonstante $x = \frac{(RNH_2)(H^+)}{(RNH_3^+)}$ ist.

Man kann also tatsächlich die Lösung so behandeln, als ob sie eine einheitliche Base mit der Dissoziationskonstanten $x \left(1 + \frac{1}{K} \right)$ enthalten würde. Über die Stärke der freien Basis sagt diese „scheinbare“ Dissoziationskonstante natürlich nichts aus. Zu den Basen, von denen man nur die scheinbare Dissoziationskonstante kennt, gehört z. B. das Ammoniak. Ähnliche Verhältnisse werden wir später bei der Kohlensäure treffen.

Säuren-Basengleichgewichte einheitlich als eine Frage der Wasserstoffionenaffinität darzustellen, wie im einleitenden Kapitel auseinandergesetzt wurde. Wir erhalten die folgenden äquivalenten Gleichgewichtsbedingungen:

$$(b^+) (OH^-) = k_b \cdot (b)$$

$$\frac{(b^+)}{(b) (H^+)} = \frac{k}{k_w}$$

[wegen $(H^+) (OH^-) = k_w$.]

Man geht von den Gleichungen, die für schwache Säuren gelten, einfach derart zu denjenigen für die schwachen Basen über, indem man statt (H^+) die Größe (OH^-) oder $\frac{k_w}{(H^+)}$ setzt. Wir stellen die für schwache Basen geltenden Beziehungen hier einfach zusammen.

a) Die Gleichung der Titrationskurve lautet:

$$M = -s_0 + L \frac{k_b' (H^+)}{k_w - k_b' (H^+)} \quad (22);$$

L ist die Gesamtkonzentration der schwachen Base.

$$k_b' = k_b \frac{\gamma_b}{\gamma_{b^+}};$$

b) die Abszisse des Wendepunktes ist $pk_w - pk_b'$;

c) die *Hendersonsche* Gleichung lautet

$$\left. \begin{aligned} (H^+) &= \frac{k_w}{k_b'} \cdot \frac{L - S_0}{S_0} \\ pH &= pk_w - pk_b' - \log \frac{S_0}{L - S_0} \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

oder

$$pH = pk_w - pk_b + 0.5 \sqrt{\mu} - B\mu - \log \frac{S_0}{L - S_0} \quad (24);$$

d) bei Verdünnung beträgt die pH-Änderung

$$pH_2 - pH_1 = 0.5 (\sqrt{\mu_2} - \sqrt{\mu_1}) + B (\mu_1 - \mu_2) \quad (25)$$

oder einfach

$$pH_2 - pH_1 = 0.5 (\sqrt{\mu_2} - \sqrt{\mu_1})$$

in verdünnten Lösungen. Das pH wird also in Richtung der sauren Werte verschoben.

Im übrigen gilt alles, was über die schwachen Säuren gesagt wurde, sinngemäß übertragen, auch für die schwachen Basen.

6. Die Titrationskurve eines Gemisches verschiedener, einbasischer Säuren findet man leicht aus der Bedingung der elektrischen Neutralität der Lösung.

$$M + \Sigma (s^-) = b_0$$

$$M = b_0 - \Sigma S \cdot \frac{k_s'}{k_s' + (H^+)} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (26).$$

Von dieser Gleichung haben wir im einleitenden Kapitel schon Gebrauch gemacht. Sie besagt, daß die Menge Säure oder Alkali, die nötig ist, um einer Mischung verschiedener schwacher Säuren ein bestimmtes pH zu erteilen, die Summe der Säure- oder Alkalimenge ist, die man dazu braucht, die einzelnen Säuren auf das gleiche pH zu bringen.

Man findet die Titrationskurve der Mischung einfach dadurch, daß man die Ordinaten der einzelnen Titrationskurven addiert, und die Kurve so legt, daß sie die Abszissenachse beim pH der Lösung schneidet.

Über die Form der entstehenden Kurven läßt sich wenig Allgemeines aussagen. Liegen die Dissoziationskonstanten genügend weit auseinander, so entsteht eine treppenförmige Kurve, die es erlaubt sowohl die Konzentration der einzelnen Säuren als auch ihre Dissoziationskonstanten zu bestimmen, und so die Säuren zu identifizieren (s. Fig. 1208). Die eine Säure ist schon vollständig ionisiert (in das Salz übergeführt), wenn die andere noch vollständig oder doch zum größten Teil in freier Form vorliegt. Sind $S_1, S_2, \dots$ die molaren Konzentrationen der Säuren, $k_1, k_2, \dots$ ihre Dissoziationskonstanten nach abnehmender Größe geordnet, so haben die Ordinaten der Wendepunkte die Werte

$$b_0 - \frac{1}{2} S_1, \quad b_0 - \left(S_1 + \frac{1}{2} S_2 \right), \quad b_0 - \left(S_1 + S_2 + \frac{1}{2} S_3 \right) \dots$$

allgemein

$$b_0 - \left(\frac{1}{2} S_1 + \sum_{k=1}^{i-1} S_k \right) \text{ oder } - \frac{1}{2} S_1 - \sum_{k=1}^{i-1} S_k,$$

für den Fall, daß die Lösung ursprünglich nur freie Säuren enthält.

Der Grenzfall für die Gültigkeit dieser Beziehungen ist der, daß man die Säure mit der größeren Dissoziationskonstanten eben als vollkommen dissoziiert betrachten kann, wenn die nächstfolgende gerade halbneutralisiert ist. Der pH-Sprung ist aber in

diesem Falle zwischen den beiden Säuren je nach dem Verhältnis ihrer Konzentrationen nur noch schwach ausgebildet. Wenn er ausgebildet ist, gelten die obigen Beziehungen auf jeden Fall.

Ist nämlich $pH = pk_i'$, so ist die i -te Säure zur Hälfte neutralisiert. Der gesamte Alkaliegehalt der Lösung ist dann:

$$\sum_{k=1}^{i-1} \alpha_k S_k + \frac{1}{2} S_i + \sum_{k=i+1}^n \alpha_k S_k.$$

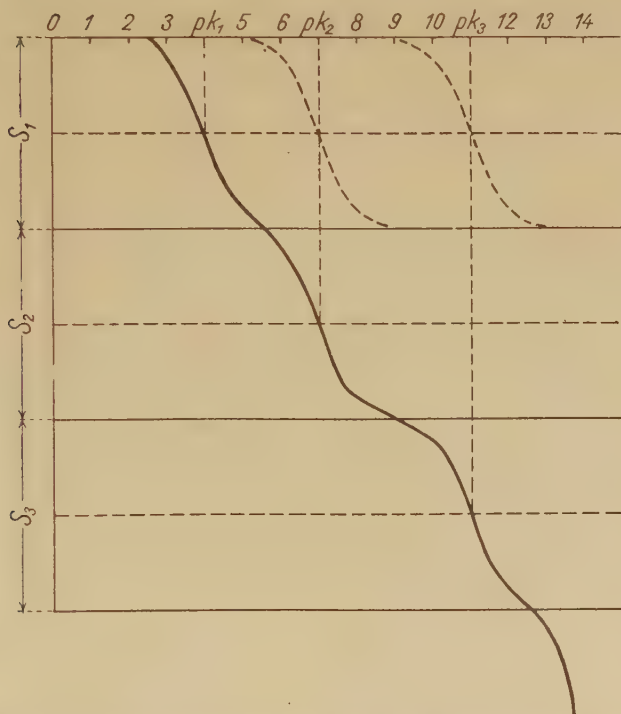


Fig. 1208. Titrationskurve einer Mischung von drei einbasischen Säuren mit weit auseinanderliegenden Säureexponenten. Titrationskurven der einzelnen Säuren (jede für sich titriert) gestrichelt. $S_1 = S_2 = S_3$ Konzentration der einzelnen Säuren. Die Kurve ist praktisch identisch mit der Neutralisationskurve einer dreibasischen Säure mit den Konstanten $k^{(1)} = k_1$, $k^{(2)} = k_2$, $k^{(3)} = k_3$. Die zu den einzelnen Säureexponenten gehörigen Ordinaten sind $0.5 S$, $1.5 S$ und $2.5 S$.

Ist nun $pk_i - pk_{i-1} \gg 1$, und $pk_{i+1} - pk_i \gg 1$, so kann man α_{i-1} und um so mehr alle vorangehenden gleich 1 setzen; alle folgenden sind sehr klein. Daraus folgt ohne weiteres die gegebene Regel.

Man braucht also für einen gewissen pH-Bereich, dessen Mitte $pH = pk$ ist, nur diese eine Säure zu berücksichtigen. Die Berechnung des pH der Lösung kann so geschehen, als ob die anderen Säuren gar nicht vorhanden seien.

Es ist dann

$$pH = pk_i' - \log \frac{(\text{freie Säure})_i}{(\text{Salz})_i} = pk_i' - \log \frac{\sum_{k=1}^i S_k - b_0}{b_0 - \sum_{k=1}^{i-1} S_k} \quad (27).$$

Also für zwei Säuren z. B.

$$pH_1 = pk_1' - \log \frac{S_1 - b_0}{b_0}, \quad pH_2 = pk_2' - \log \frac{S_1 + S_2 - b_0}{b_0 - S_1}.$$

Für drei Säuren

$$pH_1 = pk_1' - \log \frac{S_1 - b_0}{b_0}, \quad pH_2 = pk_2' - \log \frac{S_1 + S_2 - b_0}{b_0 - S_1},$$

$$pH_3 = pk_3' - \log \frac{S_1 + S_2 + S_3 - b_0}{b_0 - S_1 - S_2}.$$

Liegen die Dissoziationskonstanten der Säuren eng beieinander, so kann man die einzelnen Wendepunkte nicht mehr auseinander halten. Die Kurve kann eine mehr oder minder ausgeprägte S-Form annehmen, die unter Umständen eine einzige einbasische Säure vortäuschen kann (s. Fig. 1209). Die Aufgabe, das pH in einer Mischung einbasischer Säuren zu bestimmen, läßt sich rechnerisch nicht mehr allgemein lösen. Graphisch kann dies leicht geschehen. Man zeichnet die Titrationskurven der einzelnen Säuren, addiert ihre Ordinaten und zieht im Abstand b_0 von der pH-Achse eine Parallele. Die Abszisse des Punktes, in welchem sie die Kurve schneidet, ist gleich dem gesuchten pH.

Rechnerisch ist nur das „Zweissäureproblem“ bequem zu lösen (die Lösung enthält nur zwei Säuren).

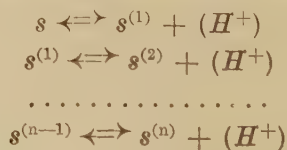
$$b_0 = S_1 \frac{k_1'}{k_1' + (H^+)} + S_2 \frac{k_2'}{k_2' + (H^+)}.$$

Dies gibt für (H^+) die quadratische Gleichung

$$(H^+)^2 - (H^+) \frac{1}{2} \left(k_1 + k_2 + \frac{k_1 S_1 + k_2 S_2}{b_0} \right) = k_1 k_2 \frac{S_1 + S_2 - b_0}{b_0} \quad (28).$$

Eine wichtige Anwendung dieser Gleichung ist z. B. die Berechnung der pH-Verschiebung, welche in einer schwach gepufferten Lösung durch den Zusatz des Indikators entsteht¹⁾.

7. Vielbasische Säuren dissoziieren nach dem Schema



¹⁾ Vgl. Michaelis und Krüger: Biochem. Zeitschr. **119**. 307 (1921).

$s^{(1)}$ ist das Anion der ersten Dissoziationsstufe (primäre Salze), $s^{(2)}$ das Anion der zweiten (sekundäre Salze) usw. Es bestehen also folgende Gleichgewichtsbedingungen:

$$\left. \begin{aligned} (s^{(1)}) (H^+) &= k^{(1)} (s) \\ (s^{(2)}) (H^+) &= k^{(2)} (s^{(1)}) \\ \dots\dots\dots \\ (s^{(n)}) (H^+) &= k^{(n)} (s^{(n-1)}) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (29).$$

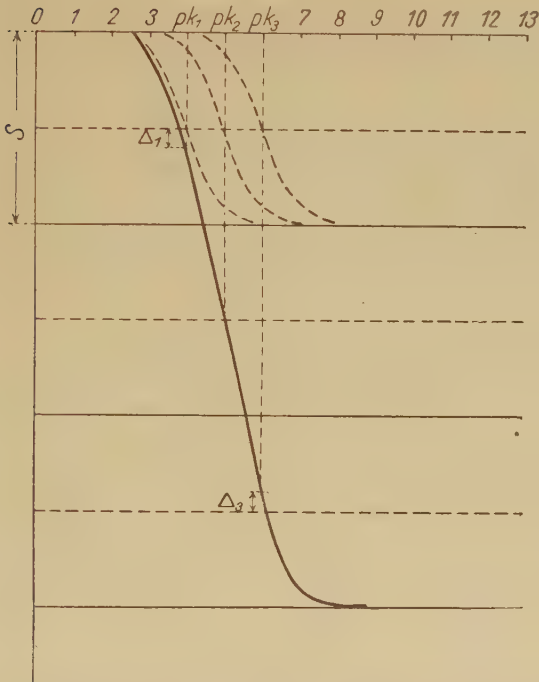


Fig. 1209. Titrationskurve dreier einbasischer Säuren oder einer dreibasischen Säure derselben Gesamtnormalität, mit nahe beieinander liegenden Dissoziationskonstanten. Die zu den Säureexponenten $pk^{(1)}$ und $pk^{(3)}$ gehörenden Ordinaten sind von den Werten 0.5 S bzw. 2.5 S um die eingezeichneten Größen Δ_1 bzw. Δ_3 verschieden. Die zu $pk^{(2)}$ gehörende Ordinate ist nur aus dem Grund gleich 1.5 S , weil $pk^{(2)}$ das arithmetische Mittel zwischen $pk^{(1)}$ und $pk^{(3)}$ darstellt. Siehe Gl. (37).

Wir setzen nun zur Abkürzung

$$(H^+) = k^{(i)} \frac{(s^{(i-1)})}{(s^{(i)})} = k^{(i)} Q_i \dots\dots\dots (30).$$

Ferner ist

$$\sum_{i=1}^n (s^{(i)}) = S - (s) \dots\dots\dots (31).$$

Führt man an Stelle der Aktivitäten die Konzentrationen ein, so muß man in den Gleichgewichtsbedingungen einfach an Stelle von $k^{(i)}$ die scheinbare Dissoziationskonstante

$$k^{(i)'} = k^{(i)} \frac{\gamma_{i-1}}{\gamma_i}$$

setzen, wo γ_i der Aktivitätskoeffizient der i -ten Dissoziationsstufe ist. Die Gleichungen (30) sind analog der *Hendersonschen* Gleichung. An Stelle des Verhältnisses: freie Säure/Salz tritt das Verhältnis: i -te Dissoziationsstufe zu $(i-1)$ te Dissoziationsstufe. Man kann also, wenn das Verhältnis irgend zweier aufeinanderfolgender Stufen bekannt ist, das pH der Lösung berechnen. Im allgemeinen kennt man aber dieses Verhältnis nicht, da es keine Möglichkeit gibt, dasselbe direkt festzustellen. Bekannt ist nur die molare Konzentration der Säure und der Gesamtalkaligehalt b_0 der Lösung. Doch ist wie bei einer Mischung mehrerer einbasischer Säuren, auch hier die Rechnung sehr einfach, wenn die einzelnen Dissoziationskonstanten weit auseinander liegen.

Es soll etwa pH nahe bei $p k_i$ liegen. Weil

$$k^{(i-1)} \gg k^{(i)} \gg k^{(i+1)}$$

ist das Verhältnis $\frac{(s^{(i-2)})}{(s^{(i-1)})}$ sehr klein, ebenso das Verhältnis $\frac{(s^{(i+1)})}{(s^{(i)})}$

wie aus Gl. (30) unmittelbar hervorgeht. Dies gilt um so mehr für die entsprechenden Verhältnisse aller vorhergehenden und aller nachfolgenden Dissoziationsstufen, d. h. die Säure ist praktisch nur in Form ihrer $(i-1)$ ten und i ten Dissoziationsstufe vorhanden. Es ist also

$$\begin{aligned} (s^{(i)}) + (s^{(i-1)}) &= S \\ b_0 &= (i-1) S + (s^{(i)}) \\ (s^{(i-1)}) &= S - (s^{(i)}) = i \cdot S - b_0 \\ (H^+) &= k^{(i)} \frac{i \cdot S - b_0}{b_0 - (i-1) S} \dots \dots \dots (32). \end{aligned}$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit (27) im vorhergehenden Abschnitt, so erkennt man, daß er mit ihm identisch wird, wenn man dort $S_1 = S_2 = \dots = S_n$ setzt. Man kann also eine n basische Säure, deren Dissoziationskonstanten genügend weit auseinander liegen als ein Gemisch von n einbasischen Säuren betrachten, deren Dissoziationskonstanten den Konstanten der einzelnen Dissoziationsstufen entsprechen und deren molare Kon-

in denen sie die Kurve schneiden, geben die Werte von $pk_1, pk_2 \dots$ bzw. (s. Fig. 1210).

Nun liegen aber für die meisten mehrbasisischen Säuren, wie schon erwähnt, die Dissoziationskonstanten nicht so weit auseinander, daß Gl. (32) Gültigkeit hat. Man darf also nicht die eben abgeleitete Regel ohne weiteres allgemein anwenden. Wir wollen aber zeigen, daß man sie praktisch immer anwenden kann; sie gilt nicht streng, doch sind die Abweichungen so gering, daß sie meistens in die Fehlergrenze der experimentellen Methoden fallen.

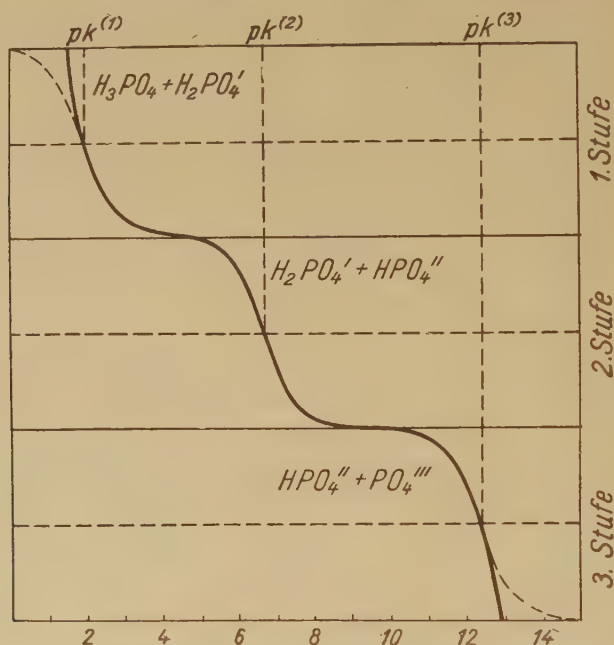


Fig. 1210. Titrationskurve der Orthophosphorsäure (Moderationskurve gestrichelt).

Die Erfahrung zeigt, und man kann auch theoretische Gründe dafür beibringen, daß das Verhältnis zweier aufeinanderfolgender Dissoziationskonstanten meist größer als 10 ist (siehe Tabelle 15). Diese Eigenschaft gestattet es, in den Ausdrücken für die $(s^{(i)})$ gewisse Glieder zu vernachlässigen und die Ausdrücke dadurch sehr zu vereinfachen.

Zähler und Nenner der $(s^{(i)})$ setzen sich nämlich zusammen aus Summanden von der Form:

$$k^{(1)'} k^{(2)'} \dots k^{(i)'} (H^+)^{n-i}$$

Wir nehmen nun an, daß wir ein solches Glied gegen ein anderes vernachlässigen können, wenn es mehr als zehnmal kleiner

ist, wenn also sein Logarithmus um mehr als die Einheit kleiner ist als derjenige des anderen. Im Zähler und Nenner von $(s^{(i)})$ findet sich eine Folge von Gliedern, deren negative Logarithmen folgende sind:

$$\left. \begin{array}{l} a) \, pk^{(1)} + pk^{(2)} + \dots + pk^{(i-2)} + (n-i+2) pH \\ b) \, pk^{(1)} + \dots + pk^{(i-1)} + (n-i+1) pH \\ c) \, pk^{(1)} + \dots + pk^{(i)} + (n-i) pH \\ d) \, pk^{(1)} + \dots + pk^{(i+1)} + (n-i-1) pH \end{array} \right\} \cdot (35).$$

Laut Voraussetzung ist $pk^{(1)} < pk^{(2)} \dots < pk^{(n)}$, und zwar ist $pk^{(i+1)} - pk^{(i)} > 1$. Setzen wir nun $pH = pk_i$, so sieht man leicht, daß a) größer ist als b), und zwar ist die Differenz gleich $pk^{(i)} - pk^{(i-1)}$ also > 1 ; jeder vorausgehende Exponent ist noch größer. Gleicherweise ist d) größer als c) und ebenso jeder folgende Exponent. Wir brauchen also nur die beiden Summanden mit dem Exponenten b) und c) zu berücksichtigen.

Nun lautet die Bedingung der elektrischen Neutralität folgendermaßen:

$$\begin{aligned} b_0 &= (s^{(1)}) + 2(s^{(2)}) + \dots + n(s^{(n)}) \\ &= \frac{Q_2 \dots Q_n + 2 Q_3 \dots Q_n + \dots + (n-1) Q + n}{1 + Q_n + Q_n Q_1 + \dots + Q_n \dots Q_1} S. \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck reduziert sich auf

$$\begin{aligned} b_0 &= \frac{(i-1) k^{(1)} \dots k^{(i-1)} (H^+)^{n-i-1} + i k^{(1)} \dots k^{(i)} (H^+)^{n-i}}{k^{(1)} \dots k^{(i-1)} (H^+)^{n-i+1} + k^{(1)} \dots k^{(i)} (H^+)^{n-i}} \cdot S = \\ &= \frac{(i-1) + i}{2} S = s \left(i - \frac{1}{2} \right) \dots \dots (35 a), \end{aligned}$$

d. i. genau die obige Regel (Gl. 34), die wir auch folgendermaßen aussprechen können:

Neutralisieren wir eine n -basische Säure im Verhältnis $(i - 1/2):n$, so ist das pH der Lösung gleich pk'_i .

9. Für jede Dissoziationsstufe einer mehrbasischen Säure muß es eine Wasserstoffionenkonzentration geben, bei welcher sie eine maximale Konzentration hat. Die undissoziierte Säure hat diese maximale Konzentration bei stark saurer Reaktion, die letzte Dissoziationsstufe bei stark alkalischer Reaktion, in beiden Fällen ist die gesamte Säure in freier Form bzw. in Form ihres höchstwertigen Salzes vorhanden. Wenn die Dissoziationskonstanten nicht sehr weit auseinander liegen, ist es nicht möglich, daß die gesamte Säure in Form einer dazwischen liegenden Stufe vor-

handen ist. Ein ähnliches Verfahren wie vorhin gestattet uns aber, die maximale Konzentration und das pH, das ihr entspricht, zu berechnen.

Fig. 1211 bis 1213. Verhältnis der einzelnen Dissoziationsstufen bei einer zwei-basischen Säure in Abhängigkeit vom pH (nach Michaelis).

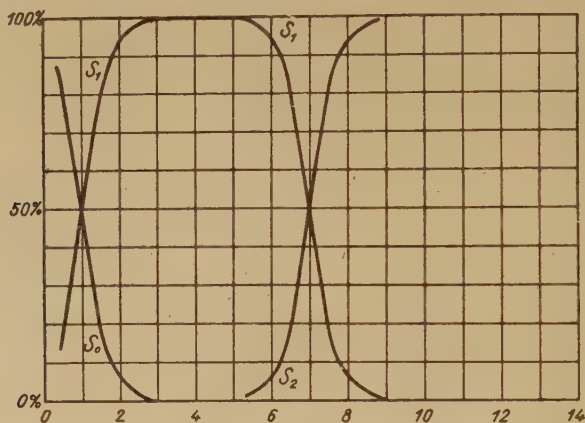


Fig. 1211. $pk^{(1)} = 1$, $pk^{(2)} = 7$. Es gibt ein pH-Intervall (3 — 5), in welchem die gesamte Säure in Form ihrer ersten Dissoziationsstufe vorliegt (primäres Salz): Kurve S_1 . Kurve S_0 : undissoziierte (freie) Säure, Kurve S_2 : zweite Dissoziationsstufe.

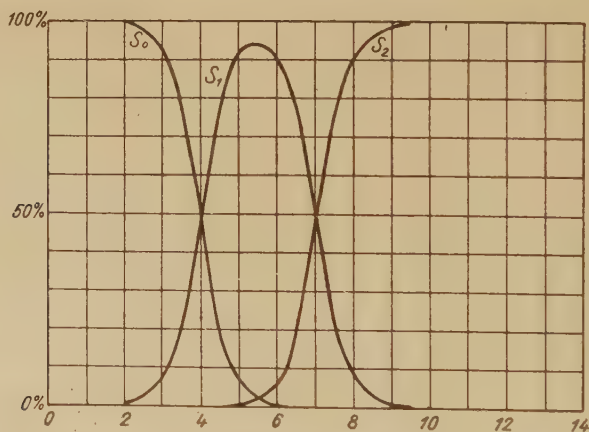


Fig. 1212. $pk^{(1)} = 4$, $pk^{(2)} = 7$. Bei diesem Verhältnis der beiden Dissoziationskonstanten können maximal nur etwa 94% der Säure in Form des primären Salzes vorliegen. (Es beginnt schon das zweite Wasserstoffion abzu-dissoziieren, ehe noch das erste vollständig abdissoziiert ist).

Allgemein gilt

$$\frac{d(Q_1 Q_2 \dots Q_m)}{d(H^+)} = \frac{m}{(H^+)} Q_1 \dots Q_m$$

dies auf $\frac{d(s^{(i)})}{d(H^+)}$ angewandt, führt zum Ausdruck

$$F = i Q_n \dots Q_1 + (i-1) Q_n \dots Q_2 + \dots + (i-n+1) Q_n + (i-n) = 0$$

oder

$$i (H^+)^n + (i-1) k^{(1)} (H^+)^{n-1} + (i-2) k^{(1)} k^{(2)} (H^+)^{n-2} + \dots + (i-n+1) k^{(1)} \dots k^{(n-1)} (H^+) + (i-n+1) k^{(1)} \dots k^{(n)} = 0.$$

Wir setzen nun sukzessive $(H^+) = k^{(1)}, k^{(2)} \dots$ und schätzen auf dieselbe Weise wie oben die Summanden ab. Wir finden

$$[F]_{H=k^{(m)}} = k^{(1)} \cdot k^{(2)} \dots k^{(m-1)} \cdot (k^{(m)})^{n-m+1} (2i - 2k + 1).$$

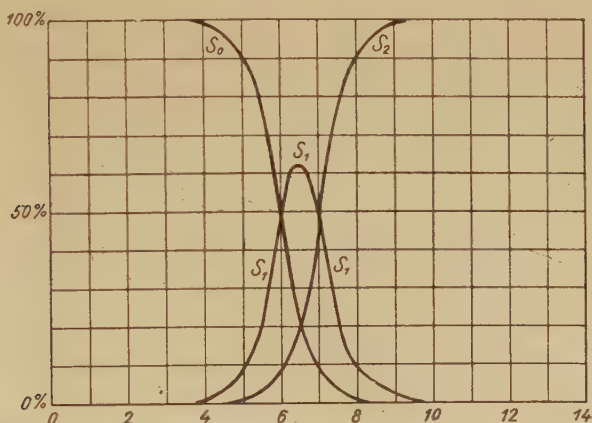


Fig. 1213. $pk^{(1)} = 6$, $pk^{(2)} = 7$. Hier ist die erste Stufe maximal zu etwa 62% vorhanden.

F geht also für einen Wert von (H^+) , der zwischen $k^{(i)}$ und $k^{(i+1)}$ liegt durch Null hindurch, d. h. der Wert von (H^+) der $(s^{(i)})$ zum Maximum macht, liegt zwischen diesen beiden Werten. Vernachlässigen wir nun wieder die Summanden, die um mehr als das Zehnfache kleiner sind als die übrigen, so bleiben nur die beiden Glieder:

$$k^{(i)} \dots k^{(i-1)} (H^+)^{n-i+1} - k^{(i)} \dots k^{(i+1)} (H^+)^{n-i-1}$$

und wir erhalten die Gleichung

$$(H^+)^2 - k^{(i)} k^{(i+1)} = 0,$$

also

$$\left. \begin{aligned} (H^+) &= \sqrt{k^{(i)} k^{(i+1)}} \\ pH &= 1/2 (pk^{(i)} + pk^{(i+1)}) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (36).$$

Setzt man dies in den vereinfachten Ausdruck für $(s^{(i)})$ ein, so findet man

$$(s^{(i)})_{\text{Maximum}} = \frac{1}{1 + 2 \sqrt{\frac{k^{(i+1)}}{k^{(i)}}}}$$

Das Maximum der i -ten Dissoziationsstufe liegt also in der Mitte zwischen den Werten $p k^{(i)}$ und $p k^{(i+1)}$. Seine Höhe hängt vom Verhältnis der beiden Konstanten $k^{(i+1)} : k^{(i)}$ ab.

Die Fig. 1211 bis 1213 zeigen, wie sich die Konzentration der Dissoziationsstufe s mit dem pH ändert bei verschiedenem Größenunterschied von $p k^{(i)}$ und $p k^{(i+1)}$.

10. Man kann leicht den Fehler abschätzen, der in Gl. (35 a) durch das Weglassen der bezeichneten Glieder entstanden ist. Dabei braucht man nur das unmittelbar vorangehende und das unmittelbar folgende zu berücksichtigen, a) und d) in Gl. (35). Man findet, daß das Verhältnis $(i - 1/2) : n$ um

$$\Delta = \frac{1}{n} \cdot \frac{3}{4} \left(\frac{k^{(i+1)'}}{k^{(i)'}} - \frac{k^{(i)'}}{k^{(i-1)'}} \right) \quad \dots \quad (37)$$

zu klein ist. Der Fehler ist also null, wenn $k^{(i)}$ das geometrische Mittel oder $p k^{(i)}$ das arithmetische Mittel zwischen der vorangehenden und der folgenden Konstanten ist. (Siehe Fig. 1209.)

Um die thermodynamische Dissoziationskonstante angeben zu können, muß man noch die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Dissoziationsstufen kennen,

$$\begin{aligned} pH &= p k^{(i)} + \log \frac{b_0 + (i-1) S}{i \cdot S - b_0} = \\ &= p k^{(i)} + \log \gamma_i - \log \gamma_{i-1} + \log \frac{b_0 - (i-1) S}{i \cdot S - b_0}. \end{aligned}$$

Also ist, unter Verwendung von Gl. (14)

$$p k^{(i)} = pH + (i - 1/2) \sqrt{\mu} - B_{\mu} + \log \frac{i \cdot S - b_0}{b_0 - (i-1) S}. \quad (38).$$

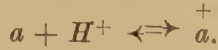
B kann dabei für jede Dissoziationsstufe verschieden sein.

11. Einige Besonderheiten zeigen noch diejenigen Verbindungen, welche im selben Molekül saure und basische Gruppen enthalten. Die wichtigsten unter ihnen sind die Aminosäuren und die aus ihnen aufgebauten hochmolekularen Verbindungen, Poly-

peptide und Eiweißstoffe. Alle diese Körper können sich einerseits wie eine Säure verhalten, also Wasserstoffionen abdissoziieren,



andererseits wie eine Base, also Wasserstoffionen addieren.



Wir wollen gleich den allgemeinsten Fall behandeln, daß der Ampholyt n saure und m basische Gruppen im Molekül enthält mit den Dissoziationskonstanten $k_s^{(1)} \dots k_s^{(n)}$ bzw. $k_b^{(1)} \dots k_b^{(m)}$. Dann gelten die Beziehungen:

$$\frac{(\bar{a}^{(i-1)})}{(\bar{a}^{(i)})} k_s^{(i)} = Q_1^- k_s^{(i)'} = (H^+) \quad i = 1, 2 \dots n$$

$$\frac{a^+}{a^{(i)}} k_b^{(i)'} = Q_1^+ k_b^{(i)} = (OH^-) = \frac{k_w}{(H^+)} \quad i = 1, 2 \dots m$$

Ferner ist die Gesamtkonzentration

$$A = (a) + \sum_{i=1}^n (\bar{a}^{(i)}) + \sum_{i=1}^m (a^{(i)}).$$

Setzen wir zur Abkürzung

$$N = 1 + \frac{1}{Q_1^-} + \frac{1}{Q_1^- Q_2^-} + \dots + \frac{1}{Q_1^- \dots Q_n^-} \\ + \frac{1}{Q_1^+} + \dots + \frac{1}{Q_1^+ \dots Q_m^+},$$

so erhalten wir für die Konzentration des undissoziierten Ampholyten und der verschiedenen Ampholytanionen und -kationen die folgenden Werte

$$\left. \begin{array}{ll} (a) = \frac{A}{N} & \\ \left. \begin{array}{ll} (\bar{a}^{(1)}) = \frac{A}{N} \cdot \frac{1}{Q_1^-} & a^{(1)} = \frac{A}{N} \cdot \frac{1}{Q_1^+} \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots \\ (\bar{a}^{(n)}) = \frac{A}{N} \cdot \frac{1}{Q_1^- \dots Q_n^-} & a^{(m)} = \frac{A}{N} \cdot \frac{1}{Q_1^+ \dots Q_m^+} \end{array} \right\} (39). \end{array} \right\}$$

Sehr wichtig ist die Kenntnis derjenigen Wasserstoffkonzentration, bei der gleichviel Ampholytanionen und Kationen vorhanden sind.

Es ist dies der „isoelektrische Punkt“; seiner Definition gemäß gilt für ihn die Beziehung:

$$\sum_{i=1}^n i (a^{(i)}) = \sum_{i=1}^m i (a^{(i)})$$

Wir fragen ferner nach derjenigen Wasserstoffionenkonzentration, für welche der undissoziierte Anteil des Ampholyten in maximaler Konzentration vorhanden ist. Die Bedingung hierfür ist:

$$\frac{\partial N}{\partial (H^+)} = 0.$$

Dies gibt

$$\begin{aligned} k_b^{(1)} + 2 \frac{k_b^{(1)} \cdot k_b^{(2)'}}{k_w^2} (H^+) + \dots + m \frac{k_b^{(1)' \dots k_b^{(m)'}}{k_w^m} (H^+)^{m-1} = \\ = \frac{k_s^{(1)}}{(H^+)^2} + 2 \frac{k_s^{(1)' \cdot k_s^{(2)'}}{(H^+)^3} + \dots + n \frac{k_s^{(1)' \dots k_s^{(n)'}}{(H^+)^{n+1}}. \end{aligned}$$

Der Vergleich mit der Bedingung für den isoelektrischen Punkt zeigt, daß beide Bedingungen identisch sind, d. h.: im isoelektrischen Punkt ist die Konzentration der undissoziierten Moleküle am größten¹⁾.

Eine Abschätzung, wie wir sie mehrmals vorgenommen haben, zeigt, daß wir zur Berechnung von (H^+) im isoelektrischen Punkt nur je das erste Glied links und rechts berücksichtigen müssen. Wir erhalten daher:

$$(H^+) = \sqrt{\frac{k_s^{(1)}}{k_b^{(1)}} k_w} \quad \text{oder} \quad pH = \frac{1}{2} (pk_s + pk_w - pk_b). \quad (40).$$

Man erkennt daraus, daß für $k_s > k_b$ der isoelektrische Punkt bei saurer, für $k_s < k_b$ bei alkalischer Reaktion liegt. Durch Einsetzen des obigen Wertes in

$$(a) = \frac{A}{1 + \frac{k_s}{k_w} (H^+) + \frac{k_s}{(H^+)}}$$

erhält man

$$(a)_{\text{Maximum}} = \frac{A}{1 + 2 \sqrt{\frac{k_s \cdot k_w}{k_b}}} \dots \dots \dots (41).$$

¹⁾ Bei „wahrer“ Salzbildung gilt dieser Satz nicht mehr. Wenn das Kation oder Anion eines Ampholyten mit irgendwelchen fremden Ionen nicht dissoziierte Salze bildet, so fällt das Maximum der Neutralisation nicht mit dem isoelektrischen Punkt zusammen. Dieser ist vielmehr durch das Verschwinden der „mittleren Wertigkeit“, „Ladungsgrad“ nach Michaelis definiert (Gl. 54). Er bleibt aber unverändert, d. h. er kann auch im Falle wahrer Salzbildung nach Gl. (40) berechnet werden. Vgl. Michaelis: Wasserstoffionenkonzentration. S. 117; Biochem. Zeitschr. 103. 238 (1920).

12. Da für alle Aminosäuren $k_s \cdot k_b < k_w$ ist (Regel von *Michaelis*), sind diese Körper im isoelektrischen Punkt fast ausschließlich in ihrer neutralen Form vorhanden.

Die nach außen neutralen Moleküle des Ampholyten können in zweierlei Form vorhanden sein: als wirklich neutrale, nicht dissoziierte Teilchen, oder aber als „Zwitterion“, d. h. gleichzeitig mit einer positiven und einer negativen Ladung behaftete Moleküle. Für Glykokoll z. B. wären folgende Formen zu diskutieren:

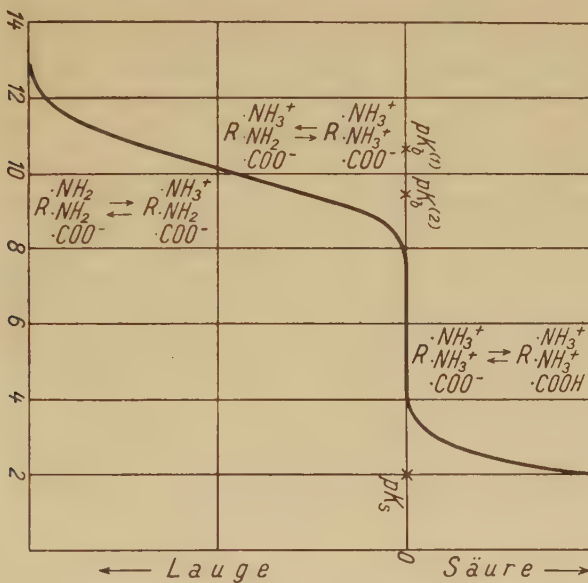
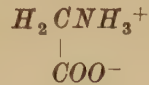


Fig. 1214. Titrationskurve des Lysins.

(Nach *Harris*.)

Für die Herleitung der Gleichgewichtsbedingungen ist es vollständig gleichgültig, welche der beiden Formen man zugrunde legt, nicht aber für die Deutung der Titrationskurve.

Die Titrationskurve eines Ampholyten besitzt für jede ihrer sauren oder basischen Gruppen einen Ast mit „steilem“ Wendepunkt. Also ebenso viele Maxima der Pufferung. Für gewöhnlich sind es deren zwei, einer im alkalischen, einer im sauren Gebiet (s. Fig. 1214). Welcher von beiden der sauren und welcher der basischen Gruppe entspricht, wird im zweiten Teil, Kapitel IV, diskutiert.

Im übrigen verhält sich ein Ampholyt auf der alkalischen Seite seines isoelektrischen Punktes wie eine Säure, auf der sauren wie eine Base und es gelten alle Gesetzmäßigkeiten, die wir dort besprochen haben.

Einige Besonderheiten bietet die Bestimmung des isoelektrischen Punktes. Sind die erste saure und basische Dissoziationskonstante bekannt, so kann man nach Gl. (40) denselben berechnen. Wo dies nicht möglich ist, wie bei den Eiweißkörpern, muß man andere Gesetzmäßigkeiten zu Hilfe nehmen, die wir in einem besonderen Abschnitt besprechen werden.

13. Wir haben uns bisher auf die eigentlichen Puffergemische beschränkt, d. h. solche Lösungen, die neben der schwachen Säure oder Base noch deren Salze enthalten. Wir wollen hier noch kurz die Gleichgewichtsbedingungen in den Lösungen der reinen Säuren oder Basen oder der reinen Ampholyte betrachten.

a) Schwache Säuren.

Die Bedingung der elektrischen Neutralität verlangt, daß

$$[H^+] = [s^-]$$

ist; dies gibt

$$\begin{aligned} [H^+] &= \frac{(H^+)}{\gamma_{H^+}} = S \cdot \frac{k_s'}{(H^+) + k_s'} \\ (H^+)^2 + (H^+) k_s' &= \gamma_{H^+} \cdot S k_s' \\ (H^+) &= -\frac{k_s}{2} + \sqrt{\frac{k_s'^2}{4} + \gamma_{H^+} \cdot S k_s'} \quad \dots \quad (42). \end{aligned}$$

Ist $k_s' < 10^{-4}$, so kann man, extrem verdünnte Lösungen angenommen, $\frac{k'^2}{4}$ gegen $\gamma_{H^+} \cdot S k_s'$ vernachlässigen.

$$(H^+) = \sqrt{\gamma_{H^+} \cdot S k_s'} - \frac{k_s'}{2} \quad \dots \quad (43 a).$$

In reinen Säurelösungen kann man γ_{H^+} immer gleich 1 setzen; der Fehler der hierdurch entsteht, beträgt für die stärkste der organischen Säuren, nämlich die erste Stufe der Oxalsäure, etwa 0.01 pH-Einheiten, für alle schwächeren Säuren ist er kleiner. Enthält die Lösung Neutralsalze, so kann γ_{H^+} beträchtlich von der Einheit abweichen. Die Berechnung des pH in diesem Falle ist aber praktisch nicht von großer Bedeutung, weil schon geringe Mengen alkalischer oder saurer Verunreinigungen das pH merklich verschieben können, ebenso geringe Hydrolyse des Neutralsalzes.

b) Schwache Basen.

Für diese lautet die Formel:

$$(H^+) = \frac{k_s}{\gamma_{OH^-} \cdot L k_b' - \frac{k_b}{2}} \quad (43b).$$

c) Mischung von Base und Säure gleicher Konzentration.

Die Berechnung des pH einer Salzlösung hat praktisch nur dann einen Sinn, wenn das Salz hydrolysiert, d. h. wenn in der Lösung freie Säure und Base vorhanden ist. Andernfalls ist die Lösung so wenig gepuffert, daß selbst kleine Verunreinigungen, wie das Alkali des Glases, die Kohlensäure der Luft u. dgl., die Reaktion der Lösung stark verändern können.

A. Betrachten wir erst den Fall, daß die Basis stärker ist als die Säure. Die Reaktion der Lösung wird also alkalisch sein. Die Bedingung der elektrischen Neutralität lautet, wenn c die molare Konzentration des Salzes ist

$$c \cdot \alpha_s + (OH^-) = c \cdot \alpha_b + (H^+).$$

Nach Voraussetzung kann man (H^+) gegen (OH^-) vernachlässigen; ferner gilt

$$\alpha_s = \frac{k_s'}{k_s' + (H^+)}, \quad \alpha_b = \frac{k_b'}{k_b' + (OH^-)} = \frac{k_b' (H^+)}{k_b (H^+) + k_w},$$

daraus folgt

$$c \cdot \frac{k_s' + (H^+)}{k_s'} + \frac{k_w}{\gamma_{OH^-} (H^+)} = c \cdot \alpha_b.$$

Die quadratische Gleichung für (H^+) lautet:

$$(H^+)^2 - (H^+) \left[\frac{1 - \alpha_b}{\alpha_b} k_s' - \frac{k_w}{\gamma_{OH^-} \cdot c \cdot \alpha_b} \right] = \frac{k_w \cdot k_s'}{\gamma_{OH^-} \cdot c \cdot \alpha_b}.$$

Praktisch ist nun in sehr vielen Fällen $k_b' (H^+) \gg k_w$. Man kann also $\alpha_b = 1^1)$ setzen, $\frac{1 - \alpha_b}{\alpha_b}$ ist gleich $\frac{k_w}{(H^+) k_b'}$.

Dies gibt

$$(H^+)^2 - (H^+) \frac{k_w}{c \cdot \gamma_{OH^-}} = \frac{k_s' k_w}{k_b' k_w} + \frac{k_s k_w}{c \cdot \gamma_{OH^-}}$$

$$(H^+) = \frac{1}{\gamma_{OH^-}} \frac{k_w}{2c} + \sqrt{\frac{1}{\gamma_{OH^-}} \frac{k_w^2}{4c^2} + \frac{k_s}{k_b} \cdot k_w + \frac{1}{\gamma_{OH^-}} \cdot \frac{k_w \cdot k_b'}{c}}.$$

Da die Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentration so klein ist, daß sie meistens keinen wesentlichen Beitrag zur Ionen-

¹⁾ Das heißt, die Base ist beim pH der Lösung total dissoziiert.

stärke der Lösung liefert, ist γ_{OH^-} praktisch von (H^+) unabhängig und kann außerdem in sehr vielen Fällen gleich 1 gesetzt werden. Ferner können meistens die Glieder $\frac{k_w}{2c}$ und $\left(\frac{k_w}{2c}\right)^2$ gegen die übrigen vernachlässigt werden; man erhält schließlich

$$(H^+) = k_0 \sqrt{\frac{k_s'}{k_b'} + \frac{k_s'}{c}} \quad (44a).$$

Wo $k_0 = \sqrt{k_w}$ die Wasserstoffionenkonzentration bei neutraler Reaktion bedeutet¹⁾, ist die Base sehr viel stärker als die Säure, so daß

$$\frac{k_s'}{k_b'} \ll \frac{k_s'}{c},$$

so gilt

$$(H^+) = k_0 \sqrt{\frac{k_s'}{c}} \quad (44b).$$

Sind umgekehrt Säure und Base gleich stark, so wird

$$(H^+) = k_0.$$

B. Ist die Base schwächer als die Säure, so reagiert die Lösung sauer. Man erhält die entsprechenden Formeln, wenn man k und k_0 vertauscht und (H^+) durch (OH^-) ersetzt.

$$(H^+) = \frac{k_0}{\sqrt{\frac{k_b'}{k_s'} + \frac{k_b'}{c}}} \quad (45a).$$

Ist die Säure sehr stark, so gilt

$$(H^+) = k_0 \sqrt{\frac{c}{k_b'}} \quad (45b).$$

d) Ampholyte.

Die Bedingung der elektrischen Neutralität lautet:

$$(H^+) + (a^+) = (OH^-) + (a^-)$$

$$(H^+) - (OH^-) = \frac{A \cdot \frac{(H^+)}{k_s'}}{1 + \frac{k_b}{k_w} (H^+) + \frac{k_s}{(H^+)}}$$

$$= \frac{A \cdot \frac{k_w}{k_b (H^+)}}{1 + \frac{k_b'}{k_w} (H^+) + \frac{k_s'}{(H^+)}}$$

¹⁾ Man muß sich aber nach der Ausrechnung immer vergewissern, ob die Bedingung $(H^+) k_b' \gg k_w$ erfüllt ist.

Dies gibt für (H^+) eine Gleichung vom vierten Grad, deren allgemeine Lösung schwierig ist. *Sørensen*¹⁾ und *Michaelis*²⁾ haben die Gleichung eingehend diskutiert und die Gesetzmäßigkeiten abgeleitet, die für das pH reiner Elektrolytlösungen gelten. Man kann aber auch, ohne auf diese Gleichung zurückzugreifen, die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten erkennen. Wir fassen nämlich den Ampholyten als inneres Salz auf, d. h. wir nehmen an, daß die saure und die basische Gruppe desselben Moleküls miteinander reagieren. Die Frage, ob das entstehende innere Salz ionisiert ist oder nicht, interessiert uns an dieser Stelle nicht. Auf alle Fälle wird es sich mehr oder weniger hydrolytisch spalten, wobei gleich wie bei einem gewöhnlichen Salz, gleiche Mengen saure und basische Valenzen frei werden. Die Gleichgewichtsbedingungen sind zwar nicht dieselben wie beim normalen Salz, weil hier ein und dasselbe Molekül die Anionen und Kationen liefert, qualitativ aber liegen die Verhältnisse ganz entsprechend. Die Lösung reagiert sauer, wenn $k_s > k_b$ ist, alkalisch, wenn umgekehrt $k < k_b$ ist. Fügt man zur Lösung des reinen Ampholyten Säure hinzu, so gilt wegen der Bedingung der elektrischen Neutralität:

$$M + (a^-) + (OH^-) = (a^+) + (H^+).$$

(M hat positives Vorzeichen, wenn es den Säurezusatz, negatives, wenn es den Alkalizusatz bezeichnet.)

Um die Lösung auf isoelektrische Reaktion zu bringen, bedarf es eines Säure- oder Laugenzusatzes von der Größe

$$(M) = (H^+) - (OH^-),$$

und zwar muß Alkali zugesetzt werden, wenn der isoelektrische Punkt bei alkalischer, Säure, wenn er bei saurer Reaktion liegt. (Diese Regel ist als „Regel von *Sørensen*“ bekannt.) Das heißt: Das pH einer Ampholyt-Lösung liegt zwischen dem isoelektrischen Punkt und dem Neutralpunkt.

Auf die Besonderheiten vielwertiger Ampholyte werden wir in einem besonderen Kapitel eingehen.

* * *

Wir haben damit die wichtigsten allgemeinen Regeln über die Säure-Basengleichgewichte zusammengestellt und können in den folgenden Kapiteln einige der wichtigsten Anwendungen besprechen.

¹⁾ *Sørensen*: Erg. d. Physiol. **12**. 495 (1918).

²⁾ *Michaelis*: Die Wasserstoffionenkonzentration. Berlin 1922.

ZWEITER TEIL.

Anwendungen.

I.

Wir wollen zuerst eine Approximationsmethode besprechen, die in vielen Fällen sehr bequem ist.

Als Beispiel nehmen wir die Berechnung des pH einer reinen Säurelösung, wenn man dabei den Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt. Wir haben gefunden, daß

$$(H^+) = -\frac{k_s'}{2} + \sqrt{\frac{k_s'^2}{4} + \gamma_{H^+} \cdot S k_s'}.$$

ist (Gl. 42). Hier ist

$$\gamma_s^- = \gamma_{H^+}, \quad k_s = k_s' \gamma_{H^+}$$

$$\log \gamma_{H^+} = -0.5 \sqrt{\mu} \quad \gamma_{H^+} \approx 1 - 0.5 \sqrt{\mu} \cdot \ln 10$$

$$k_s' = \frac{k_s}{1 - 1.152 \sqrt{\mu}} \approx k_s (1 + 1.152 \sqrt{\mu}).$$

Da wir die Lösung als salzfrei voraussetzen, ist

$$\mu = 1/2 [(H^+) + (S^-)] \doteq (H^+).$$

In Wirklichkeit ist also die rechte Seite der Gleichung noch von (H^+) abhängig, und man würde eine sehr verwickelte Gleichung erhalten, wollte man sie nach (H^+) auflösen. Man geht praktisch so vor, daß man erst Gl. (42) nach (H^+) auflöst, mit diesem Wert γ_{H^+} und k_s' berechnet und diese Werte nun zur exakten Berechnung von (H^+) benutzt.

Wir müssen nun feststellen, unter welchen Bedingungen dieses Verfahren angewendet werden kann.

Sei $x = x(\nu, \mu_1, \mu_2, \dots)$ die gesuchte Größe, $\mu_1, \mu_2, \dots$ sind beliebige, von ν unabhängige Größen. ν hängt noch von x ab. Der Wert $x = x_0$ soll die Gleichung erfüllen. Man wähle nun eine Zahl ν_1 , die demjenigen Wert ν_0 von ν möglichst nahekommt, der, in die obige Gleichung eingesetzt, $x = x_0$ ergibt. Auf welche Weise man einen solchen Näherungswert finden kann, hängt von der speziellen Aufgabe ab. $\nu_1 - \nu_0 = \Delta \nu$ soll also eine kleine Zahl sein.

Setzt man ν_1 in x ein, so nimmt x den Wert

$$x_1 = x_0 + \frac{\partial x(\nu)}{\partial \nu} \cdot \Delta \nu + \dots$$

an.

Nun setzen wir x_1 in $v = v(x)$ ein und finden

$$\begin{aligned} v_2 = v(x_1) &= v(x_0) + \frac{\partial v(x)}{\partial x} (x_1 - x_0) + \dots \\ &= v(x_0) + \frac{\partial v(x)}{\partial x} \frac{\partial x(v)}{\partial v} \Delta v + \dots \end{aligned}$$

Mit diesem Wert gehen wir nun wieder in die Gleichung $x = x(v)$ ein:

$$x_2 = x_0 + \frac{\partial x(v)}{\partial v} [v(x_1) - v(x_0)] = x_0 + \left(\frac{\partial x(v)}{\partial v} \right)^2 \frac{\partial v(x)}{\partial v} \Delta v + \dots$$

Sind nun entweder $\frac{\partial x(v)}{\partial v}$ oder $\frac{\partial v(x)}{\partial x}$ oder beide Größen kleine Zahlen, so kann man das zweite Glied rechts vernachlässigen; es ist also

$$x_2 = x_0$$

also gleich dem gesuchten Wert.

Je kleiner die Werte der Differentialquotienten sind, desto besser ist die Annäherung, weil das vernachlässigte Glied die vierte Potenz einer kleinen Größe darstellt.

In unserem Beispiel ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial x} &= \frac{\partial \gamma_{H^+}}{\partial H^+} = -0.576 \frac{1}{\sqrt{(H^+)}} \\ \frac{\partial x(v)}{\partial v} &= \frac{\partial (H^+)}{\partial \gamma_{H^+}} = \\ &= \frac{k_s}{2 \gamma_{H^+}^2} + \frac{1}{4} \frac{\frac{k_s^2}{\gamma_{H^+}^3}}{\sqrt{\frac{k_s^2}{4 \gamma^2} + S \cdot k_s}} \approx \frac{k_s}{2 \gamma_{H^+}}. \end{aligned}$$

Sei etwa $k_s = 10^{-4}$, $S = 0.1$ und setzen wir als Näherung $\gamma_{H^+} = 1$. Wenn wir Δv hier als 0.2 annehmen, so ist die tatsächliche Abweichung sicher kleiner. Als ersten Näherungswert von (H^+) erhalten wir $(H_+) = 3.1 \cdot 10^{-3}$. Das vernachlässigte Glied hat die Größenordnung 10^{-9} .

II.

Das Verhalten der Puffergemische bei Verdünnung und beim Zusatz von Neutralsalzen; die Bestimmung der Dissoziationskonstanten.

1. Wir haben schon mehrfach darauf hingewiesen, daß die wirkliche Pufferlösung in ihrem Verhalten von einer idealen

Lösung wesentlich abweichen kann, und haben auch schon gezeigt, daß diese Abweichungen durch die elektrischen Eigenschaften der Ionen teilweise erklärt werden können. Wir müssen in diesem Kapitel nun etwas näher auf die speziellen Eigenschaften der Pufferlösungen eingehen, wie sie in der Laboratoriumspraxis gebraucht werden oder in den Organismen vorkommen.

Aus der *Hendersonschen* Gleichung in ihrer gewöhnlichen Gestalt kann man die Dissoziationskonstante pk' ausrechnen

$$pk' = pH + \log \frac{\text{freie Säure}}{\text{Salz}}.$$

Diese Größe ist aber keineswegs eine Konstante. Sie ändert sich, wenn man bei gleichbleibendem Verhältnis der freien Säure zum Salz die Lösung verdünnt, sie ändert sich besonders in konzentrierten Lösungen mit diesem Verhältnis, und sie ändert sich schließlich auch bei Salzzusatz. Wir haben die Gesetze dieser Abweichung im Allgemeinen Teil behandelt und gefunden, daß

$$pk' = pk + \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$$

ist, wobei γ_2 den Aktivitätskoeffizienten der freien Säure, γ_1 den Aktivitätskoeffizienten des Salzes darstellt; wenn es sich um mehrwertige Säuren, wie die Phosphorsäure, handelt, sind γ_1 und γ_2 die Aktivitätskoeffizienten zweier aufeinanderfolgender Dissoziationsstufen.

Aus der *Debye-Hückelschen* Theorie folgt

$$\begin{aligned} -\log \gamma_1 &= 0.5 \cdot i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 3.3 \cdot 10^7 \cdot a \cdot \sqrt{\mu}} \\ -\log \gamma_2 &= 0.5 (i - 1)^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 3.3 \cdot 10^7 \cdot a \cdot \sqrt{\mu}} \\ -\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} &= (i - 0.5) \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 3.3 \cdot 10^7 \cdot a \cdot \sqrt{\mu}} \quad (46). \end{aligned}$$

Diese Formel ist für höhere Konzentrationen keineswegs ausreichend. Man kann sie zwar den tatsächlichen Verhältnissen anpassen, indem man die Größe a , den scheinbaren Ionenradius nicht konstant hält, sondern für die verschiedenen Mischungsverhältnisse verschiedene Werte setzt. Ein anderer Weg, den Gültigkeitsbereich der Formeln auszudehnen, ist der, daß man ein *Korrektions-*

glied hinzufügt, das der Ionenstärke proportional ist. Es zeigt sich nämlich, daß mit wachsender Konzentration die Aktivität der Ionen erst abnimmt, dann aber durch ein Minimum geht und stark ansteigt. Dieses Verhalten wird besonders anschaulich gemacht durch die aussalzenden Wirkungen der Elektrolyte bei hoher Konzentration. Sie beruht vornehmlich auf einer weitgehenden Bindung des Lösungswassers.

Wir erhalten so den aus der Gl. (13) hervorgehenden Ausdruck:

$$-\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = (i - 0.5) \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 3.3 \cdot 10^7 \cdot a \cdot \sqrt{\mu}} - K \cdot \mu \quad (47).$$

Die Größe K ist eine Konstante für verschiedene Verdünnungen ein und desselben Gemisches, sie ist verschieden für verschiedene Gemische. Man erkennt, daß für kleine Werte von μ das erste, „Debye-Hückelsche“ Glied überwiegt, bei großen Werten von μ das zweite, das „Aussalzungsglied“.

Eine Pufferlösung ist also durch Angabe des Verhältnisses zwischen der basischen und der sauren Komponente noch nicht genügend charakterisiert; insbesondere können wir daraus nichts auf ihr Verhalten bei Verdünnung schließen. *Morton*¹⁾ gibt dafür das folgende anschauliche Beispiel:

Wir vergleichen 1. eine 0.1-n-Lösung von Schwefelsäure, 2. eine 0.1-n-Lösung von Glykokoll, 3. eine 0.1-n-Lösung von halbneutralisierter Essigsäure bezüglich ihres Verhaltens bei Alkalizusatz und Verdünnung.

	1.	2.	3.
pH-Veränderung bei Zusatz von 0.05 Äquivalenten starker Base	0.026	2.48	0.043
pH-Änderung bei zehnfacher Verdünnung	0.88	0.059	0.061
$\beta = \frac{\Delta L}{\Delta pH}$	0.19	0.002	0.12
$\pi = \frac{\Delta pH}{\Delta S}$	-9.8	-0.66	-0.68

Schwefelsäure ist ausgezeichnet gepuffert, sie ändert aber ihr pH sehr stark bei Verdünnung. Glykokoll und Essigsäure-

¹⁾ Journ. chem. soc. London. 1928. S. 140.

B. $\log \frac{\gamma_{H_2PO_4'}}{\gamma_{HPO_4''}}$ in Abhängigkeit von der Ionenstärke der Lösung.

Primäres Phosphat Gesamtphosphat	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
μ	$K =$ —0.25	$K =$ —0.14	$K =$ —0.07	$K =$ —0.01	$K =$ 0.03	$K =$ 0.06	$K =$ 0.08	$K =$ 0.10	$K =$ 0.12
0.1	0.347	0.336	0.329	0.323	0.319	0.316	0.314	0.312	0.310
0.2	451	429	415	403	395	389	385	381	377
0.3	526	493	472	454	442	433	427	421	415
0.4	587	543	515	491	475	463	455	447	439
0.5	640	585	550	520	500	485	475	465	455
0.6	688	622	580	544	520	502	490	478	466
0.7	732	655	606	564	536	515	501	487	473
0.8	773	685	629	581	549	525	509	493	477
0.9	812	713	650	596	560	533	515	500	480
1.0	850	740	670	610	570	540	520	500	480
1.1	886	765	688	622	578	545	523	501	479
1.2	922	790	706	634	586	550	526	502	478
1.3	956	813	722	644	592	553	527	501	475
1.4	990	836	738	654	598	556	528	500	472
1.5	1.023	858	753	663	603	558	528	498	468
1.6	—	879	767	671	607	559	527	495	463
1.7	—	900	781	679	611	560	526	492	458
1.8	—	—	794	686	614	560	524	488	452
1.9	—	—	807	693	617	560	522	484	446
2.0	—	—	—	700	620	560	520	480	440
2.1	—	—	—	706	622	559	517	475	433
2.2	—	—	—	712	624	558	514	470	426
2.3	—	—	—	—	626	557	511	465	419
2.4	—	—	—	—	627	555	507	459	411
2.5	—	—	—	—	—	553	503	453	403
2.6	—	—	—	—	—	552	500	448	396
2.7	—	—	—	—	—	549	495	441	387
2.8	—	—	—	—	—	—	491	435	379
2.9	—	—	—	—	—	—	487	429	371

angegebene Form für den Aktivitätskoeffizienten

$$-\log f = \frac{1}{2} i^2 \cdot \sqrt{\mu} + B\mu,$$

so erhält man

$$\pi = 2 B' \cdot \sqrt{\mu} - (i - 0.5) \quad . \quad . \quad . \quad (49).$$

B' ist die Differenz der Konstanten B für die i -te und $(i-1)$ te Dissoziationsstufe. Da B' mit abnehmender Konzentration gleich Null wird, ist der Grenzwert von π für alle Säuren gleicher Wertigkeit derselbe: d. h. bei wenig konzentrierten Lösungen von Säuren gleicher Wertigkeit ist die pH-Verschiebung bei der Verdünnung dieselbe; sie ist um so größer, je höher die Wertigkeit der Säure ist, und zwar nimmt mit abnehmender Konzentration das pH zu.

Auch die Wirkung von Neutralsalzen läßt sich an Hand der Brönstedtschen Formel leicht übersehen. Durch den Salzzusatz wird die Ionenstärke und die Konstante B , die analog dem „Aus-salzungsglied“ in der korrigierten Debyeschen Formel ist, geändert. Die Konstante B hängt sowohl von der Natur des zugesetzten Salzes als auch der Puffersäure oder -base ab. Die Salze ordnen sich dabei in Reihen, die für alle Puffergemische mit wenigen Ausnahmen dieselben sind.

TABELLE 3.

Werte von $-\log \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}-}$ in Essigsäureacetatgemischen.

A. $-\log \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}-}$ in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration der Essigsäure.

Acetat Acetat + Essigsäure	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
S	$x =$ 0.3	$x =$ 0.7			$x =$ 1.0			$x =$ 1.2	$x =$ 1.5
0.05	0.034	0.045	0.053	0.060	0.064	0.069	0.071	0.075	0.073
0.10	0.47	0.62	0.71	0.78	0.84	0.88	0.91	0.93	0.89
0.20	0.65	0.82	0.92	0.99	1.05	1.08	1.09	1.09	1.01
0.40	0.88	1.06	1.15	1.19	1.23	1.23	1.20	1.18	1.00
0.60	1.05	1.20	1.27	1.30	1.29	1.25	1.19	1.12	0.89
0.80	1.18	1.30	1.36	1.34	1.30	1.23	1.12	1.02	0.72
1.00	1.29	1.39	1.40	1.34	1.27	1.17	1.02	0.88	0.52
1.20	1.38	1.44	1.41	1.33	1.23	1.09	0.90	0.71	0.30
1.40	1.46	1.48	1.43	1.30	1.16	0.99	0.75	0.54	0.07
1.60	1.53	1.52	1.42	1.26	1.08	0.86	0.61	0.35	-0.16
1.80	1.59	1.53	1.42	1.21	1.00	0.75	0.44	0.16	-0.40
2.00	1.66	1.55	1.39	1.15	0.90	0.61	0.28	-0.05	-0.65

S Konzentration der gesamten Essigsäure (Acetat + freie Säure)

$$-\log \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}-} = \frac{0.5 \sqrt{\mu}}{1 + x \sqrt{\mu}} - 0.16 \mu.$$

Die Werte von x ($= 3 \cdot 3 \cdot 10^{-7} \cdot a$) sind am Kopf der Kolonnen verzeichnet. Die scheinbare Dissoziationskonstante wird berechnet nach der Formel

$$pk' = 4.77 + \log \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}.$$

(Den absoluten Zahlenwert von $\log \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ subtrahieren!).

B. — $\log \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ in Abhängigkeit von der Ionenstärke der Lösung.

Acetat Acetat + Essigsäure	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
μ	$x =$ 0.3	$x =$ 0.7			$x =$ 1.0			$x =$ 1.2	$x =$ 1.5
0.02	0.065	0.061	0.061	0.060	0.059	0.059	0.058	0.058	0.056
0.04	088	082	080	078	077	077	075	075	071
0.06	105	095	092	090	089	088	086	085	080
0.08	118	106	102	099	098	096	094	093	087
0.10	129	114	110	107	105	103	101	099	092
0.12	138	120	115	112	110	108	105	103	095
0.14	146	126	120	116	114	112	109	107	098
0.16	153	130	124	119	117	114	111	109	099
0.18	159	134	127	123	120	117	114	111	101
0.20	166	139	131	126	123	120	116	114	102
0.40	202	155	142	134	130	125	120	116	098
0.60	—	155	139	128	123	117	110	105	083
0.80	—	147	127	115	108	101	093	088	063
1.00	—	—	—	—	090	083	074	067	040
1.20	—	—	—	—	—	—	—	045	015
1.40	—	—	—	—	—	—	—	021	-011
1.60	—	—	—	—	—	—	—	-005	-038
1.80	—	—	—	—	—	—	—	—	-065

2. Phosphatgemische. Eines der bestuntersuchten Puffergemische ist das Gemisch von primären und sekundären Phosphaten. Es wird gerade in biologischen Laboratorien sehr häufig gebraucht, weil es seine maximale Pufferung im Gebiet der biologisch wichtigen neutralen Reaktion hat. *E. I. Cohn*¹⁾ hat die Gemische von primärem und sekundärem Kaliumphosphat einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Die Resultate lassen sich mit guter Näherung darstellen, wenn man für die scheinbare zweite Dissoziationskonstante den Wert

$$pk'_2 = pk_2 + 1.5 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 1.5 \sqrt{\mu}} - K\mu$$

¹⁾ Journ. am. chem. Soc. **49**. 173 (1927).

setzt. K hängt ab vom Verhältnis des primären Phosphates zum sekundären. Seine Werte sind am Kopf der Kolonnen von Tabelle 2 vermerkt.

Wie man sieht, erhält man den Ausdruck aus der allgemeinen Gleichung, wenn man dort den Faktor $3.3 \cdot 10^{-7} \cdot a = 1.5$ und $i = 2$ setzt.

Den Tabellen 2 A und 2 B sowie den Fig. 1215 und 1216 kann man für eine beliebige Konzentration des Gemisches und beliebiges Verhältnis von primärem und sekundärem Phosphat die scheinbare Dissoziationskonstante entnehmen, die zur unmittelbaren Berechnung des pH dient: Fig. 1217 zeigt die Abhängigkeit von $\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ von der Ionenstärke. Die Kurven demonstrieren sehr

schön den großen Einfluß der Wertigkeit auf die Aktivität. Die gerade Linie stellt die Grenzgerade dar, d. h. sie gibt die Richtung an, in welcher die verschiedenen Kurven in den Nullpunkt einlaufen; man sieht, daß sich die Gemische mit viel primärem Phosphat am besten dieser Geraden anschließen. Je mehr sekundäres Phosphat, also je mehr zweiwertige Ionen ein Gemisch enthält, desto mehr weicht seine Kurve von der Geraden ab. Die Kurven der Gemische mit $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{8}$ sekundärem Phosphat gehen durch ein Minimum, der Aktivitätskoeffizient nimmt also nach anfänglicher Abnahme wieder zu. Es beginnt sich bei diesen Gemischen schon bei geringer Konzentration die aussalzende Wirkung der Ionen zu zeigen. Dieses Umbiegen der Kurven läßt sich mittels der *Debye-Hückelschen* Formel nicht darstellen, wenn man den scheinbaren Ionenradius konstant hält. Man muß ihn mit wachsender Ionenstärke zunehmen lassen oder, wie vorher gezeigt wurde, das Korrektionsglied K_μ einführen. Im vorliegenden Beispiel führen beide Verfahren zu Ausdrücken, welche die tatsächlichen Verhältnisse befriedigend wiedergeben. Für höhere Konzentrationen aber kann man die Kurven nur durch die Einführung des Korrektionsgliedes richtig wiedergeben, denn hier wächst der Aktivitätskoeffizient über eins hinaus, ein Verhalten, das sich durch die *Debye-Hückelsche* Theorie nicht beschreiben läßt.

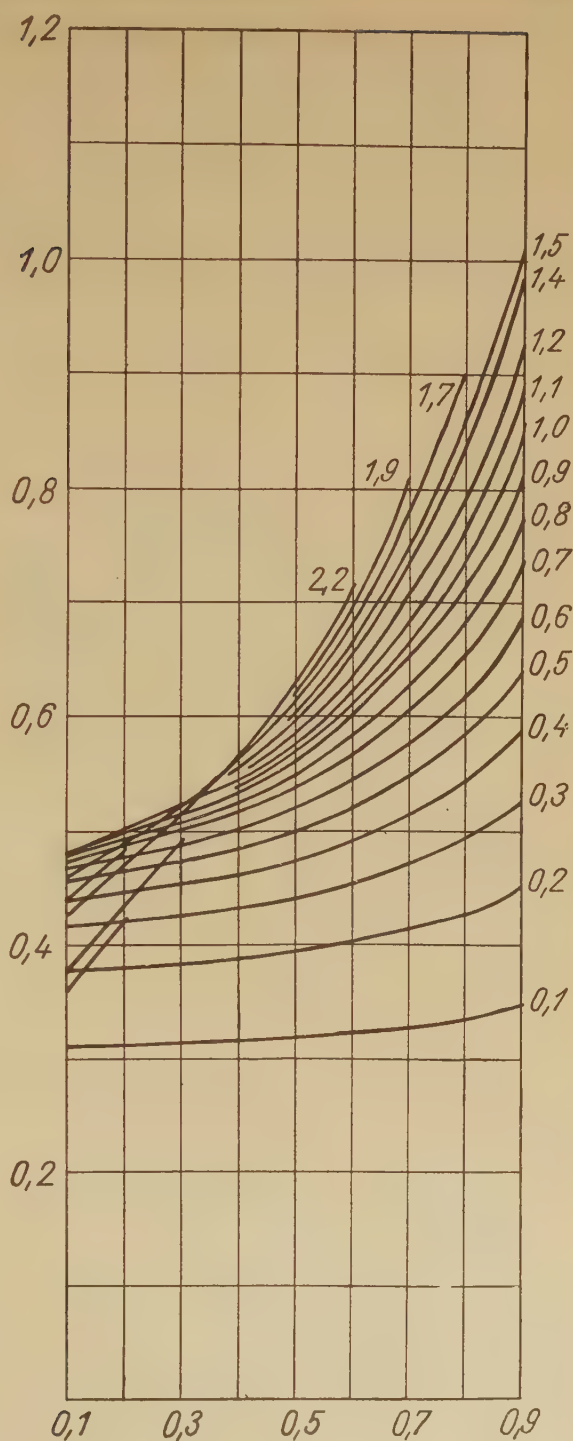
Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, daß solche Korrekturen rein empirisch sind und sich theoretisch nicht weiter begründen lassen. Die Tatsache, daß man die *Debye-Hückelsche* Gleichung der Erfahrung anpassen kann, wenn man in den alkalischen Gemischen dem scheinbaren Ionenradius einen größeren Wert beilegt, ist immerhin verständlich, wenn man sich daran erinnert, daß dieser ein Maß für die Hydratation der Ionen ist.

Fig. 1215.

Diagramm zur Berechnung der scheinbaren Dissoziationskonstanten in Gemischen von primärem und sekundärem Kaliumphosphat (nach *Cohn*). Abszisse: Verhältnis des sekundären zum gesamten Phosphat.

Ordinate: $\log \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4'}}{\gamma_{\text{HPO}_4''}}$.

Parameter der Kurvenschar (an den Kurven angegeben): Gesamtkonzentration des Phosphates (in Mol pro Liter). Zur Bestimmung der (logarithmierten) zweiten Dissoziationskonstanten subtrahiert man die dem Diagramm entnommene Zahl von 7.16.



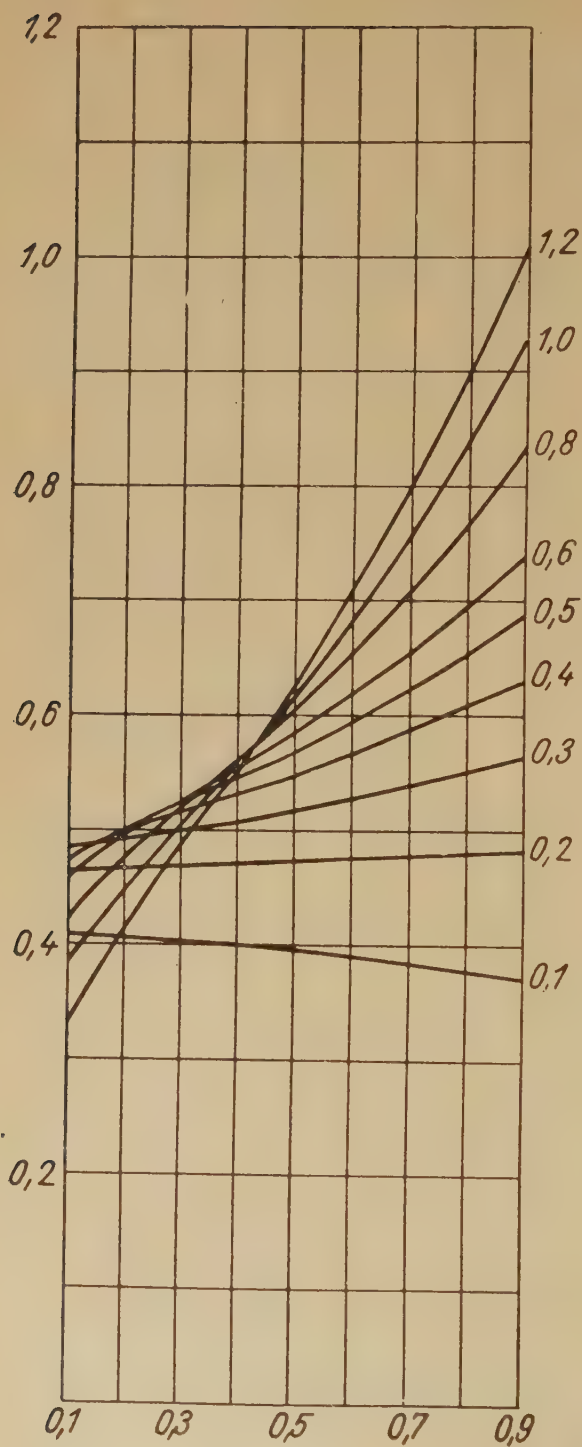


Fig. 1216.

Wie Fig. 1215. Parameter der Kurvenschar ist die Ionenstärke der Lösung.
(Die Lösung darf keine Neutralsalze enthalten.)

a stellt im obigen Ausdruck einen mittleren Wert für das Anion des primären und sekundären Phosphates dar.

Das sekundäre Phosphat, als zweiwertiges Ion, ist stärker hydratisiert als das primäre; also muß a bei wachsendem Gehalt an sekundärem Phosphat **z u n e h m e n**.

Diese Deutung wird sinnlos für die höheren Konzentrationen, bei denen der Aktivitätskoeffizient wieder zunimmt.

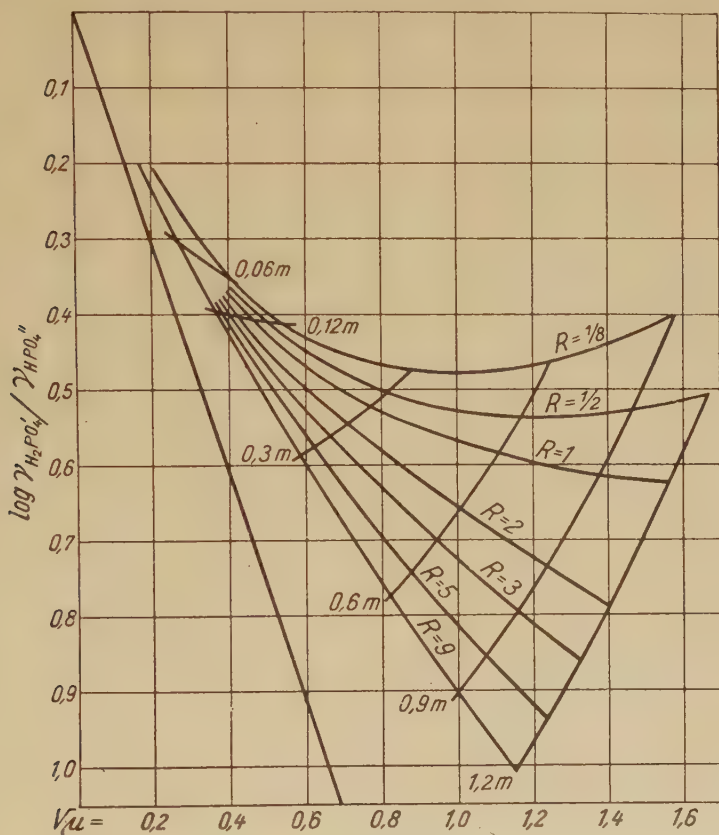


Fig. 1217.

Werte von $\log \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4'}}{\gamma_{\text{HPO}_4''}} = pk^{(3)} - pk^{(2)}$ bei (Kalium-) Phosphatgemischen in Abhängigkeit von der Ionenstärke. Die eine mit R bezeichnete Kurvenschar gibt die Werte bei konstantem Verhältnis von primärem zu sekundärem Phosphat, die andere mit m bezeichnete bei konstanter Gesamtkonzentration. Die gerade Linie gibt die Richtung an, in welcher die verschiedenen Kurven nach der *Debye-Hückelschen Theorie* in den Nullpunkt einlaufen müssen.

(Nach *Cohn*.)

Von *Sendroy* und *Hastings* sind einfache empirische Formeln angegeben worden, um die zweiten und dritten scheinbaren Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure bei 38° (Bluttemperatur) zu berechnen. Sie sind in Tabelle 16 (Gl. 64 in der Anmerkung) mitgeteilt.

3. Acetatgemische. In gleicher Weise wie die Phosphatgemische sind die Essigsäureacetatgemische von *E. I. Cohn*, *F. F. Heyroth* und *M. F. Menkin*¹⁾ untersucht worden. Ihre Daten sind in den Tabellen 3 A und B sowie den Fig. 1218 und 1219 in gleicher Weise wie bei den Phosphaten zusammengestellt.

Die Berechnung von pk' erfolgt nach der Formel

$$pk' = pk + 0.5 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 3.3 \cdot 10^7 \cdot a \sqrt{\mu}}.$$

a ändert sich mit dem Verhältnis der freien Essigsäure zum Acetat, wie die in Tabelle 3 am Kopf der Kolonnen angegebenen Werte zeigen ($x = 3.3 \cdot 10^7 a$).

4. Erst solche Diagramme, wie sie in den beigegebenen Figuren dargestellt sind, vermitteln die vollständige Kenntnis eines Puffersystems.

TABELLE 4.

Scheinbare Ionenradien in verschiedenen Puffergemischen.

(Nach *Kolthoff*.)

Gemische	Verhältnis	Ionenstärke	a
Essigsäure-Na-Acetat	1:1	0.1 bis 0.0025	$4 \cdot 10^{-8}$
Kaliumbiphtalat-Na OH	1:0.599	0.11 „ 0.0022	$4 \cdot 10^{-8}$
Monokaliumphosphat-Na OH . .	1:0.593	0.109 „ 0.0022	$4 \cdot 10^{-8}$
Natriumbicarbonat-Carbonat	1:0.5	0.25 „ 0.025	$4 \cdot 10^{-8}$
Mono-dikaliumcitrat	1:1	0.133 „ 0.0033	$4 \cdot 10^{-8}$
Di-trikaliumcitrat .	1:1	0.09 „ 0.0018	$6.2 \cdot 10^{-6}$

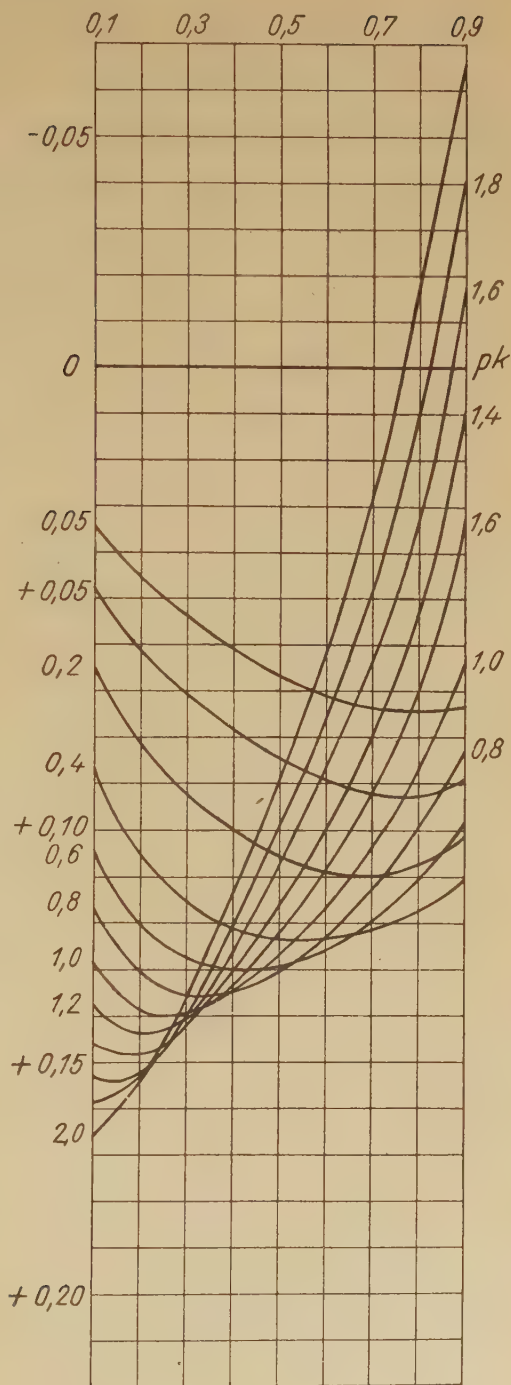
¹⁾ Journ. am. chem. Soc. 50. 696.

Fig. 1218.

Diagramm zur Bestimmung der scheinbaren Dissoziationskonstanten in Essigsäure-Acetatgemischen.

(Nach Cohn, Heyroth und Menkin.)

Abszisse: Verhältnis des Acetats zur gesamten Essigsäure (Summe von Acetat und freier Säure). Ordinate: $\log \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$. Parameter der Kurvenschar: Gesamtkonzentration der Essigsäure (an den Kurven angegeben). Man findet die logarithmierte Dissoziationskonstante, indem man die dem Diagramm entnommene Zahl (Vorzeichen berücksichtigen!) von 4,77 subtrahiert.



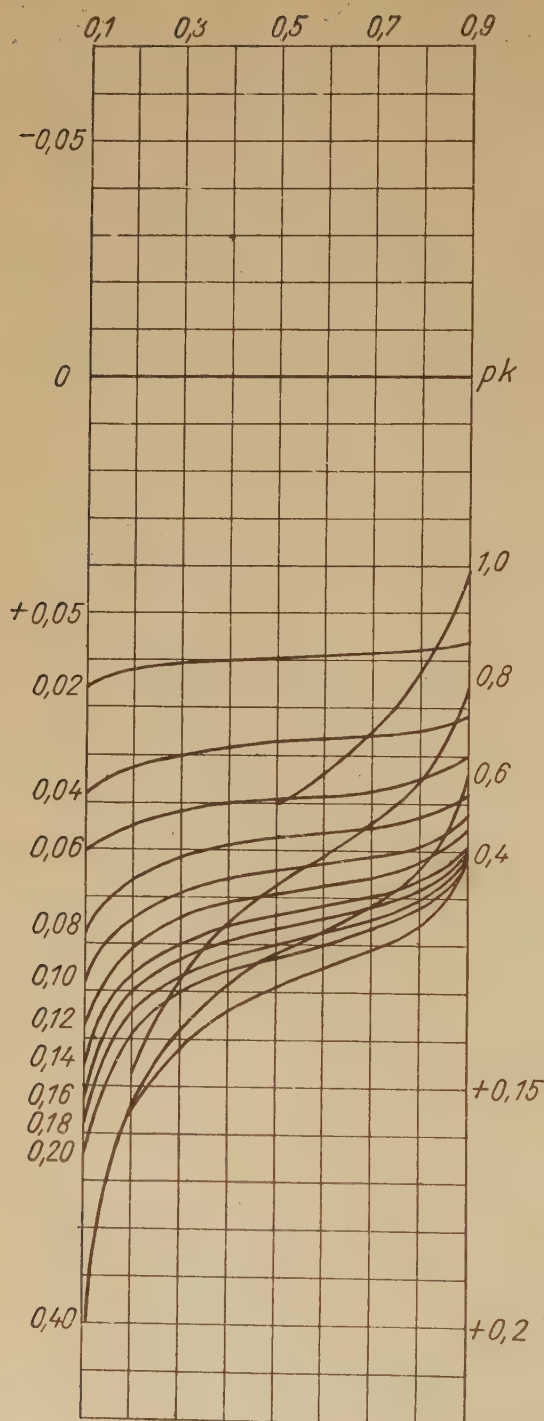


Fig. 1219.

Wie Fig. 1218. Parameter der Kurvenschar ist die Ionenstärke der Lösung. (An den Kurven angeschrieben.) Die Lösung darf keine Neutralsalze enthalten.

Leider besitzen wir, außer für die Phosphate und Acetate, kaum ein Zahlenmaterial, welches die Aufstellung solcher Diagramme ermöglichen würde. Hier ist noch nützliche Arbeit zu leisten.

Wichtig ist in erster Linie die Kenntnis des scheinbaren Ionenradius. Man wird im allgemeinen in Lösungen von nicht zu hoher Konzentration auskommen, wenn man einen mittleren Wert von a kennt, welchen man für den in Frage kommenden Konzentrationsbereich konstant setzen kann.

Kolthoff¹⁾ hat für einige Puffersysteme den Verdünnungsfehler in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnet.

Die von ihm untersuchten Gemische und die zur Berechnung verwendeten scheinbaren Ionenradien sind die in Tabelle 4 verzeichneten. Die Verhältnisse der Koeffizienten findet man in Tabelle 5.

TABELLE 5.

Aktivitätskoeffizienten mehrwertiger Ionen, nach der *Debye-Hückel* schen Gleichung berechnet.

μ	$\sqrt{\mu}$	$\log \gamma_1$	$\log \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$	$\log \frac{\gamma_3}{\gamma_2}$
0.5	0.707	0.20	0.60	1.00
0.25	0.50	0.15	0.46	0.77
0.20	0.45	0.14	0.42	0.70
0.15	0.39	0.13	0.38	0.63
0.10	0.32	0.11	0.34	0.57
0.05	0.224	0.09	0.26	0.43
0.025	0.158	0.07	0.20	0.33
0.01	0.100	0.04	0.13	0.22
0.005	0.071	0.03	0.11	0.18
0.0025	0.050	0.025	0.07	0.11
0.001	0.0032	0.016	0.005	0.08

γ_1 Aktivitätskoeffizient eines 1wertigen Ions.

γ_2 „ „ 2 „ „

γ_3 „ „ 3 „ „

Die Tabelle enthält die Verhältnisse der Aktivitätskoeffizienten verschiedenwertiger Ionen. Sie sind berechnet unter Zugrundelegung eines scheinbaren Ionenradius von $4 \cdot 10^{-8}$ cm.

¹⁾ Kolthoff: Biochem. Zeitschr. 195. 239.

TABELLE 6.

Änderung der scheinbaren Dissoziationskonstanten einiger Säuren mit der Verdünnung.
(Nach *Morton*.)

	<i>A</i>	<i>S</i>	$\sqrt{\mu}$	k_{μ}'
Asparaginsäure k_1	0.5	0.02	0.142	3.832
		0.01	0.101	3.878
		0.005	0.072	3.892
		0.0025	0.051	3.933
		0.00125	0.037	3.952
Kakodylsäure k	0.5	0.04	0.200	6.153
		0.02	0.141	6.165
		0.01	0.100	6.184
		0.005	0.0707	6.198
		0.0025	0.050	6.2000
		0.00125	0.035	6.209
Phtalsäure k_2	1.5	0.010	0.200	5.055
		0.005	0.141	5.098
		0.0025	0.100	5.153
		0.00125	0.071	5.166
		0.000625	0.050	5.235
Glycerinphosphorsäure k_2	1.5	0.01	0.200	6.452
		0.005	0.141	6.509
		0.0025	0.100	6.539
		0.00125	0.0707	6.601
Pyrophosphorsäure k_3	2.5	0.02	0.490	5.797
		0.01	0.346	5.947
		0.005	0.245	6.037
		0.0025	0.173	6.173
		0.00125	0.123	6.256
Pyrophosphorsäure k_4	2.5	0.02	0.583	8.307
		0.01	0.412	8.489
		0.005	0.292	8.664
		0.0025	0.206	8.744
		0.00125	0.146	8.826

A Koeffizient von $\sqrt{\mu}$ in der *Brönsted*schen Gleichung.

S Konzentration der Puffersäure.

Ferner hat *Morton*¹⁾ die Änderung der scheinbaren Dissoziationskonstanten mit der Verdünnung gemessen.

Die thermodynamische Dissoziationskonstante läßt sich aus der Tabelle 6 berechnen nach der Gleichung

$$pk = pk' + (i - 0.5) \sqrt{\mu}.$$

Sobald man aber die Verhältnisse bei höheren Konzentrationen übersehen will, sind Messungen über den ganzen Konzentrationsbereich und bei allen Mischungsverhältnissen nötig.

5. Die Verhältnisse sind noch bedeutend komplizierter, wenn die Puffermischung Neutralsalze enthält. Ihr wesentlicher Einfluß besteht allerdings in der Änderung der Ionenstärke, die sich leicht berechnen läßt. Wir haben aber vorhin darauf hingewiesen, daß schon bei relativ niederen Konzentrationen die „aussalzenden“ Eigenschaften der Ionen eine Rolle zu spielen beginnen. Es ist theoretisch nicht klar, auf welche Weise der scheinbare Ionenradius in einem solchen Gemisch zu definieren ist, denn in Wirklichkeit stellt er die Entfernung dar, auf welche sich die übrigen Ionen dem einzelnen H^+ oder Anion der Puffersäure nähern können; das ist eine Größe, die auch von der „Wirkungssphäre“ der übrigen Ionen abhängig ist. Man kann also außer bei sehr verdünnten Lösungen nichts Sicheres voraussagen, sondern ist auf empirische Regeln angewiesen. Das Zahlenmaterial, das uns heute zur Verfügung steht, ist noch ein recht dürftiges.

*Morton*¹⁾ hat systematisch den Einfluß verschiedener Salze auf einige Puffersysteme untersucht. Er benutzt zur Darstellung seiner Ergebnisse die *Brönstedtsche* Formel

$$pH = pk - A \sqrt{\mu} + B\mu - \log \frac{\text{Säure}}{\text{Salz}}.$$

Wählt man das Verhältnis Säure: Salz immer gleich 1, so wird $pH = pk'$.

Untersucht man nun ein und dieselbe Pufferlösung mit verschiedenen Konzentrationen desselben Neutralsalzes, so bestehen die folgenden drei Gleichungen:

$$\begin{aligned} pk &= pk'_1 + A \sqrt{\mu_1} - B\mu_1 \\ &= pk'_2 + A \sqrt{\mu_2} - B\mu_2 \\ &= pk'_3 + A \sqrt{\mu_3} - B\mu_3. \end{aligned}$$

¹⁾ Journ. chem. Soc. London. 1928. S. 1401.

TABELLE 7.

Werte von B in der Brönstedtschen Gleichung für verschiedene Salze.

(Nach Morton.)

	C	pk	K_2SO_4	KCl	$NaCl$	$MgSO_4$	$BaCl_2$
Asparaginsäure	0.02	3.895	0.485	0.402	0.252	0.209	0.057
Essigsäure	0.01	4.735	0.411	0.348	0.295	0.160	0.148
Kakodylsäure	0.04	6.247	0.352	—	0.259	0.119	0.153
Phthalsäure k_2	0.01	5.333	0.961	0.845	0.759	0.466	0.435
α -Glyceryl-phosphor- säure k_2	0.01	6.744	0.965	0.837	0.629	0.288	0.256
Pyrophosphorsäure k_3	0.02	6.704	1.48	1.29	0.983	—	—
„ „ k_4	0.02	9.880	1.74	1.33	0.687	—	—
Arginin k_{b_1}	0.005	5.178	0.371	0.408	0.466	—	—

C Konzentration der Puffersäure.

Aus diesen Gleichungen berechnen sich A und B zu

$$A = \frac{a c_1 - a_1 c}{b c_1 - b_1 c} \quad \text{und} \quad B = \frac{a b_1 - a_1 b}{b c_1 - b_1 c}.$$

Hier ist zur Abkürzung

$$\begin{aligned} a &= pk_2' - pk_1' & b &= \sqrt{\mu_1} - \sqrt{\mu_2} \\ a_1 &= pk_2' - pk_1' & b_1 &= \sqrt{\mu_1} - \sqrt{\mu_3} \end{aligned}$$

gesetzt. Die Größe B enthält den Faktor K der korrigierten Debye-Hückelschen Gleichung. Die Untersuchungen von Cohn an den Phosphatgemischen haben gezeigt, daß K vom Verhältnis der beiden Dissoziationsstufen abhängig ist. Man muß also auch annehmen, daß B keine strenge Konstante ist, sondern mit diesem Verhältnis sich ändert. Doch gilt dies offenbar nur so lange, als die Ionen der Puffersäure einen wesentlichen Beitrag zur gesamten Ionenstärke der Lösung liefern. Ist dies nicht der Fall, kann man mit großer Wahrscheinlichkeit B als konstant betrachten. Die Werte von A und B sind in Tabelle 7 zusammengestellt. A stimmt ausgezeichnet mit dem theoretischen Wert ($i - \frac{1}{2}$) überein, B ist für die einzelnen Salze spezifisch. Nach abnehmenden Werten von B geordnet, bilden sie die Reihe:



Vermutlich besteht ein enger Zusammenhang mit den Hofmeisterschen Reihen. Die Zahl der untersuchten Salze ist hier zu

gering, um ihn deutlich erkennen zu können. *Michaelis* und *Krüger*¹⁾ haben den Einfluß verschiedener Chloride auf äquimolekulare Phosphatmischungen untersucht und dabei die Reihenfolge

$$\text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$$

gefunden.

Die Tatsache, daß die Werte der Größe B für die verschiedenen Neutralsalze eine *Hofmeistersche* Reihe bilden, ist verständlich. B enthält, wie eben erwähnt, den Faktor K der korrigierten *Debye-Hückelschen* Gleichung. Dieser ist ein Maß für das Ansteigen der Aktivität bei höheren Konzentrationen, und damit für die vielen Salzwirkungen, die sich bei höheren Elektrolytkonzentrationen beobachten lassen; aber gerade diese liefern die bekanntesten Beispiele für die *Hofmeistersche* Reihe.

Das bisher Gesagte läßt sich in die beiden folgenden Merksätze zusammenfassen:

Wird in einer Puffermischung, die aus einer schwachen Säure und ihren Salzen besteht, die Ionenstärke erhöht, so bewirkt dies eine Vergrößerung der scheinbaren Dissoziationskonstanten und damit der Wasserstoffionenaktivität. pk'_s und pH werden kleiner.

Wird in einer Puffermischung, die aus einer schwachen Basis und ihren Salzen besteht, die Ionenstärke erhöht, so wird die scheinbare Dissoziationskonstante größer, die Aktivität der Wasserstoffionen kleiner. pk'_b wird kleiner, pH wird größer.

6. Es bleibt uns noch einiges über die Bestimmung der Dissoziationskonstanten zu sagen. Neben der Leitfähigkeitsmessung ist die Bestimmung aus der Neutralitätskurve wohl die sicherste und bequemste.

Nun gibt aber der Wendepunkt nicht die wahre Dissoziationskonstante, sondern pk' , die scheinbare. Die einfachste Methode, bei einbasischen Säuren zu pk zu gelangen, ist wohl die, daß man in einem Gemisch bei verschiedenen Verdünnungen das pH mißt und daraus den Wert für $\mu = 0$ extrapoliert. Zu diesem Wert muß man $\log \frac{\text{Säure}}{\text{Salz}}$ addieren. In den meisten Fällen genügt es, die Konzentration des Salzes gleich der Konzentration L der zugesetzten starken Base zu setzen. Es ist dann die Konzentration der freien Säure gleich $S - L$. Ist der Basenzusatz nur klein oder liegt überhaupt die Dissoziationskonstante bei saurer Reaktion

¹⁾ *Michaelis* und *Krüger*: Biochem. Zeitschr. **119**. 323 (1921).

unterhalb pH 3 oder 4, so muß man berücksichtigen, daß ein Teil der Säureanionen, und zwar gerade $[H^+]$ durch Dissoziation der freien Säure entsteht. Man muß statt L die Größe $L + [H^+]$ einführen; das zu addierende Glied ist also

$$\log \frac{S - [L + (H^+)]}{L + (H^+)},$$

wenn man als Annäherung an Stelle der Konzeneration die Aktivität der Wasserstoffionen setzt. Die Bestimmung wird am exaktesten, wenn dieses Verhältnis wenig von 1 verschieden ist. Man kann auch bei genügender Verdünnung pk mit Hilfe der Formel

$$pk = pk' + 0.5 \sqrt{\mu}$$

berechnen. Dasselbe Verfahren läßt sich bei mehrbasischen Säuren verwenden, deren Dissoziationskonstanten genügend weit auseinander liegen. Man muß den Zusatz von starken Basen nur immer so bemessen, daß das pH in der Nähe des zu bestimmenden Säureexponenten liegt.

Eine weitere, von *van Slyke*¹⁾ vorgeschlagene Methode besteht darin, daß man aus der Titrationskurve graphisch den Wert der molaren Pufferung bestimmt; dies kann mit ziemlicher Genauigkeit geschehen. Man findet dann die Konstante nach Gl. (17)

$$k' = (H^+) \frac{S - 0.8686 \bar{\beta} - \sqrt{(0.8686 \bar{\beta} - S)^2 - 0.756 \bar{\beta}^2}}{0.8686 \bar{\beta}}.$$

Diese Methode kann dann verwendet werden, wenn man den Alkaligehalt der Lösung nicht kennt.

Etwas komplizierter ist die Berechnung der Dissoziationskonstanten bei denjenigen einbasischen Säuren, bei welchen sie nahe beieinander liegen. Man bedient sich dazu am besten des Approximationsverfahrens, das am Anfang dieses Kapitels erläutert wurde.

Man bestimmt erst graphisch den angenäherten Wert der Säureexponenten, indem man im Abstand $0.5 S$, $1.5 S$ usw. Parallelen zur Abszissenachse legt. Die so gewonnenen Werte können schon dadurch wesentlich verbessert werden, daß man mit ihrer Hilfe die Werte von

$$\Delta_i = 0.75 S \cdot \left(\frac{k_{i+1}'}{k_i'} - \frac{k_i'}{k_{(i-1)}'} \right)$$

berechnet und nun die Parallelen im Abstand $S(i - 0.5) + \Delta_i$ legt. Mit Hilfe der so gewonnenen Werte kann man jetzt angenähert

¹⁾ *Van Slyke*: Journ. biol. chem. 52. 543 (1922).

die Konzentrationen der einzelnen Dissoziationsstufen berechnen. Für ein pH, das zwischen pk_1 und pk_{i+1} liegt, hat von allen Dissoziationsstufen s_i den größten Wert. Außerdem ändert sich s_i auch am stärksten mit k_i und k_{i+1} . Die übrigen Dissoziationskonstanten haben nur einen geringen Einfluß auf seinen Wert. Will man nun die exakten Werte der Konstanten aus den Versuchsdaten nach der Gleichung

$$pk_{i+1} = pH + \log \frac{(s^{(i)})}{(s^{(i+1)})}$$

ermitteln, so wendet man das folgende Verfahren an:

a) Man wählt erst die Werte von pH in der Nachbarschaft von pk_1 und setzt

$$(s) = S^* - L^*$$

$$(s_1) = L^*$$

L^* ist der „korrigierte“ Laugenzusatz; S^* die „korrigierte“ Säurekonzentration:

$$L^* = L - \sum_{k=2}^n k [s^{(k)}], \quad S^* = S - \sum_{k=2}^n [s^{(k)}].$$

Ein kleiner Teil der Basis ist nämlich bei dieser Reaktion schon durch die höheren Dissoziationsstufen gebunden. Von der Summe rechts braucht man meist nur die beiden ersten oder nur das erste Glied zu berücksichtigen. Ist k_1 größer als 10^{-4} , so muß man beachten, daß ein Teil der Anionen, nämlich gerade $[H^+]$ durch die Dissoziation der freien Säure entstanden ist. Man muß daher

$$L^* = L - \sum_{k=2}^n k [s^{(k)}] + (H^+)$$

setzen. k_1' findet man jetzt aus der Gleichung

$$k_1' = (H^+) \frac{L^*}{S^* - L^*} \dots \dots \dots (50 a).$$

Dieser Wert kommt in den meisten Fällen dem wahren schon genügend nahe.

b) Man setzt nun¹⁾:

$$[s_1] = S^{**} - L^{**}$$

$$[s_2] = L^{**}$$

$$L^{**} = L - S + [s] - \sum_{k=3}^n k [s^{(k)}]$$

¹⁾ Man subtrahiert von der Gesamtkonzentration der Säure und Basis diejenigen Anteile, die von anderen als den beiden betrachteten Dissoziationsstufen gebunden sind.

$$S^{**} = S - \sum_{k=3}^n [s^{(k)}] - [s].$$

$$k_2' = (H+) \frac{L^{**}}{S^{**} - L^{**}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50b).$$

Für $(H+)$ müssen Werte in der Nachbarschaft von pk_2' gewählt werden. In diesem Bereich hängt $[s]$ praktisch nur von k_1' ab und kann deshalb als genau angesehen werden.

c) Das Verfahren wird nun in genau derselben Weise fortgesetzt:

$$[s_2] = S^{***} - L^{***}$$

$$[s_3] = L^{***}$$

$$L^{***} = L - 2S + 2[s] + [s_1] - \sum_{k=4}^n k [s^{(k)}]$$

$$S^{***} = S - \sum_{k=4}^n [s^{(k)}] - [s] - [s_1]$$

$$k_3 = \frac{L^{***}}{S^{***} - L^{***}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50c).$$

Für eine dreibasische Säure z. B. erhält man so die folgenden Formeln

$$[s] = S^* - L^*$$

$$[s_1] = L^*$$

$$S^* = S - \frac{S(H+)k_2}{k_3k_2 + k_2(H+) + (H+)^2}$$

$$L^* = L - \frac{2S(H+)k_2}{k_3k_2 + k_2(H+) + (H+)^2}$$

$$S^* - L^* = S - L + \frac{S(H+)k_2}{k_3k_2 + k_2(H+) + (H+)^2}$$

$$k_1' = (H+) \frac{L^*}{S^* - L^*}$$

$$[s_1] = S^{**} - L^{**}$$

$$[s_2] = L^{**}$$

$$S^{**} = S - \frac{S k_2 k_3}{k_2 k_3 + k_2 (H+) + (H+)^2} - \frac{S (H+)^2}{k_1 k_2 + k_1 (H+) + (H+)^2}$$

$$L^{**} = L - S - \frac{3 S k_2 k_3}{k_2 k_3 + k_2 (H+) + (H+)^2} + \frac{S (H+)^2}{k_1 k_2 + k_1 (H+) + (H+)^2}$$

$$S^{**} - L^{**} = 2S - L + \frac{2 \cdot S \cdot k_2 k_3}{k_2 k_3 + k_2 (H+) + (H+)^2} - \frac{2 S (H+)^2}{k_1 k_2 + k_1 (H+) + (H+)^2}$$

$$k_2' = (H+) \frac{L^{**}}{S^{**} - L^{**}}$$

$$[s_2] = S^{***} - L^{***}$$

$$[s_3] = L^{***}$$

$$S^{***} = S - \frac{S \cdot k_1 (H^+)}{k_1 k_2 + k_1 (H^+) + (H^+)^2}$$

$$L^{***} = L - 2 S + \frac{S \cdot k_1 (H^+)}{k_1 k_2 + k_1 (H^+) + (H^+)^2}$$

$$S^{***} - L^{***} = 3 S - L - \frac{2 S \cdot k_1 (H^+)}{k_1 k_2 + k_1 (H^+) + (H^+)^2}$$

$$k_3' = (H^+) \frac{L^{***}}{S^{***} - L^{***}}$$

Man kann, wenn die Konstanten nicht sehr nahe liegen, die „Korrektionsglieder“ noch mehr vereinfachen, indem man dort

$$[s] = \frac{(H^+)}{(H^+) + k_1}, [s_1] = \frac{k_1}{(H^+) + k_1}$$

$$[s_2] = \frac{k_2}{(H^+) + k_2}, [s_3] = \frac{k_3}{(H^+) + k_2}$$

setzt.

Statt die approximativen Werte der Dissoziationskonstanten graphisch zu bestimmen, kann man sie auch berechnen, indem man annimmt, daß die Lösung drei gleichkonzentrierte einbasische Säuren enthält. Aus Gl. (32) folgt dann:

$$k_1' = (H^+) \frac{L}{S - L}, k_2' = (H^+) \frac{L - S}{2 S - L}, k_3' = (H^+) \frac{L - 2 S}{3 S - L}$$

als erste Annäherung.

Auf diese Weise haben *Hastings* und *van Slyke*¹⁾ die Dissoziationskonstanten der Citronensäure bestimmt²⁾.

III.

Bemerkungen zur Elektrotitration.

Vergleiche *Auerbach* und *Smolczyk*: Zur Theorie der elektrometrischen Säuretitration. Zeitschr. f. physik. Chemie. **110**. 65 (1925).

1. Der Einfluß der Verdünnung durch den Zusatz der Maßflüssigkeit. Wir haben bis jetzt

¹⁾ *Van Slyke*: Journ. biol. Chem. **53**. 569 (1922).

²⁾ Formeln, welche direkte Berechnung gestatten, findet man bei *Auerbach* und *Smolczyk* (l. c.); ferner bei *Larsson*: Zeitschr. f. anorg. Chem. **125**. 281 (1922); **140**. 292 (1924); ferner *Kuhn* und *Zumstein*: Ber. **59**. 488 (1926) (Diamine).

immer vorausgesetzt, daß durch den Zusatz der Säure oder Lauge das Volumen der Lösung und damit die Konzentration der Puffersäure oder -base nicht geändert wird. Tatsächlich findet aber stets eine Verdünnung statt. Man trägt jedoch als Ordinate nicht die Zahl der pro Volumeneinheit zugesetzten Äquivalente auf, denn wegen des wachsenden Volumens verkleinert sich diese bei gleichbleibenden absoluten Zusätzen im Verlauf der Titration, sondern man trägt das Volumen der Maßflüssigkeit in irgendeinem Maßstab auf. Dieses Volumen ist naturgemäß proportional der Größe M in unseren Gleichungen, also dem auf die Einheit des ursprünglichen Volumens der Lösung bezogenen Säure oder Laugenzusatz. Die praktische Neutralisationskurve unterscheidet sich also von der theoretischen einzig dadurch, daß der zu einem bestimmten Säurezusatz gehörige Wert von pH in Wirklichkeit einer Lösung zukommt, welche gegen die theoretisch vorausgesetzte um einen bestimmten Betrag verdünnt ist.

Seit V das Anfangsvolumen der zu titrierenden Lösung, v dasjenige Volumen der Maßflüssigkeit, in welchem 1 Äquivalent der Säure oder Lauge gelöst ist. Dann ist nach dem Zusatz von M Äquivalenten das Volumen der Lösung $V + Mv$. Die Lösung ist also im Verhältnis $V : Mv + V$ verdünnt worden. Ihre Ionenstärke ist nun

$$\mu = \mu_0 \frac{V}{V + M \cdot v} \dots \dots \dots (51),$$

wenn μ_0 ihr Betrag in der unverdünnten Lösung nach Zusatz derselben Zahl von Äquivalenten wäre. Nach den im vorigen Kapitel abgeleiteten Regeln über die Änderung des pH mit der Verdünnung ist also in einem Säuresalzgemisch das pH um den Betrag

$$\Delta pH = \log \frac{\gamma_1'}{\gamma_{1-1}'} - \log \frac{\gamma_1}{\gamma_{1-1}} \dots \dots \dots (52)$$

größer als seinem theoretischen Wert entspricht. Der Strich bezieht sich auf die verdünnte Lösung. Im Gemisch einer schwachen Basis mit ihren Salzen ist es um denselben Betrag kleiner. Die

Werte von $\frac{\gamma_1}{\gamma_{1-1}}$ kann man der Tabelle 4 entnehmen. Für Essigsäure

und Phosphorsäure erlauben Tabellen 7 und 8 die Berechnung der Korrektur bis zu hohen Konzentrationen. Diese Tabellen gelten aber nur für den Fall, daß die Lösung keine Neutralsalze enthält. Sie gelten also nicht, wenn man ein Säure-Salzgemisch mit starker Säure, ein Base-Salzgemisch mit starken Laugen titriert. In diesem Fall muß man entweder die *Debye-Hückelsche* oder

Brönstedsche Formel für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten anwenden. Man gelangt so zu den Ausdrücken:

$$\Delta pH = (i - 0.5) \left[\frac{\sqrt{\mu_0}}{1 + 3.3 \cdot 10^7 \cdot a \sqrt{\mu_0}} - \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 3.3 \cdot 10^7 \cdot a \sqrt{\mu}} \right]$$

$$\Delta pH = (i - 0.5) (\sqrt{\mu_0} - \sqrt{\mu}) + B (\mu - \mu_0).$$

Man muß aber beachten, daß sie nur bei niedrigen Salzkonzentrationen zu richtigen Werten führen können. Im zweiten Ausdruck kennt man im allgemeinen B nicht; für eine beschränkte Zahl von Salzen und Puffersystemen kann man seinen Wert der Tabelle von *Morton* (Tabelle 6) entnehmen. Doch sind diese wohl nur beschränkt gültig, vor allem bei Konzentrationen des Neutralsalzes, die mit der Konzentration der Puffersäure vergleichbar sind. Dies ist aber gerade der Fall, wenn bei der Titration ein Neutralsalz gebildet wird.

2. Der Endpunkt beider elektrometrischen Titration. Die exakte Gleichung der Titrationskurve einer einbasischen Säure lautet

$$[H^+] + M = S \cdot \frac{k_s'}{(H^+) + k_s} + \frac{k_w'}{(H^+)}$$

Wir untersuchen die Gleichung für den Fall, daß M nahezu gleich S , d. h., daß die Säure nahezu neutralisiert ist. Es ist dann $(H^+) \ll k$, die Reaktion ist alkalisch und man kann

$$S \cdot \frac{k_s'}{(H^+) + k_s} = S \left(1 - \frac{(H^+)}{k_s'} \right)$$

setzen. Also gilt

$$M = S \left(1 - \frac{(H^+)}{k_s} \right) + \frac{k_w}{(H^+)}$$

Dies ist die Gleichung der Neutralisationskurve im Gebiet des pH-Sprunges. Zweimalige Ableitung nach pH gibt den Wendepunkt, das ist der Punkt, in welchem die Kurve die geringste Neigung gegen die Abszissenachse hat. Man findet:

$$\frac{(H^+)}{k_s'} S = \frac{k_w}{(H^+)} \quad (H^+) = \sqrt{\frac{k_w \cdot k_s}{S}}$$

Der Vergleich mit Gl. (44b) zeigt, daß dies gerade das pH im Äquivalenzpunkt ist. Die flachste Stelle des pH-Sprunges gibt also den Endpunkt der Titration.

3. Die Berechnung der Moderationskurve aus der Titrationskurve. Wir haben im ersten Kapitel

die Frage offen gelassen, ob man eine Lösung, die keine Wasserstoffionen chemisch bindet, sondern einzig durch ihren Salzgehalt auf die Aktivität der Wasserstoffionen einen Einfluß hat, als gepuffert bezeichnen soll. Schreibt man einer solchen Lösung Pufferwirkung zu, so muß man von den Ordinaten der Neutralisationskurven diejenigen Säuremengen abziehen, die nötig sind, um reinem Wasser das betreffende pH zu erteilen, und wird in der Tat finden (abgesehen von sehr hohen Salzkonzentrationen), daß zur Erreichung derselben Wasserstoffionenaktivität in der salzhaltigen Lösung eine größere Säuremenge nötig ist als im reinen Wasser. Bezeichnen wir aber nur solche Lösungen als „Puffer“, welche Wasserstoffionen durch chemische Valenzkräfte zu binden vermögen, so müssen wir die reine Salzwirkung aus dem Ausdruck für die Moderationszahl zu eliminieren suchen. Dies geschieht einfach dadurch, daß wir die Größe M_0 nicht auf reines Wasser, sondern auf eine Salzlösung beziehen, welche dieselbe Ionenstärke hat wie die zu titrierende Lösung. M_0 bedeutet also die Menge Säure oder Lauge, die nötig ist, um in einer Neutralsalzlösung mit derselben Ionenstärke, wie das Puffergemisch die betreffende Wasserstoffionenaktivität herzustellen. Man muß dabei beachten, daß sich die Ionenstärke der Lösung im Verlauf der Titration ändert. Man kann also nicht die M_0 -Kurve als Neutralisationskurve einer bestimmten Salzlösung deuten, sondern muß sich ihre Ionenstärke als stetig veränderlich denken.

Es scheint nun, daß die Wahl der einen oder anderen Darstellungsart ziemlich willkürlich ist. In Wirklichkeit erhält aber die Moderationskurve nur dann die einfache, der Gleichung entsprechende Gestalt, wenn man die zweite Möglichkeit wählt.

Nehmen wir etwa an, daß wir die Titrationskurve einer Säure untersuchen, deren Säureexponent unterhalb von 3 oder 4 liegt. Die Gleichung der Neutralisationskurve lautet:

$$M = -\alpha_s \cdot S + [H^+],$$

die Gleichung der Moderationskurve, für welche die einfachen, im theoretischen Teil abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten, vor allem die *Hendersonsche* Gleichung, gelten dagegen:

$$M - M_0 = M - [H^+] = -\alpha_s S.$$

Man muß also von M , der Ordinate der Titrationskurve die Größe $[H^+]$ subtrahieren. Nun ist aber

$$M_0 = [H^+] = \frac{(H^+)}{\gamma_{H^+}},$$

wobei γ_{H^+} von der gesamten Ionenstärke der Lösung abhängig ist. Die einer bestimmten Wasserstoff-

ionenaktivität entsprechende Normalität der Säure hängt also von der Ionenstärke der Pufferlösung ab. Es führt also in der Tat nur die zweite Art der Definition auf die einfache Moderationskurve.

Wir entscheiden also die im ersten Kapitel aufgeworfene Frage in dem Sinne, daß wir nur dann von Pufferwirkung sprechen, wenn Wasserstoffionen durch chemische Valenzkräfte gebunden werden, nicht aber wenn ihre Aktivität durch die Wirkung von Neutralsalzen geändert wird. Die Annahme, daß in Neutralsalzlösungen keine Wasserstoffionen chemisch gebunden werden, ist freilich hypothetisch. Wir wissen über den wahren Dissoziationsgrad, d. h. das Verhältnis von dissoziierten und undissoziierten Salz molekeln in konzentrierten Lösungen nichts Sicheres. Wir legen aber unserer Darstellung die Annahme der vollständigen Dissoziation zugrunde. In verdünnten Lösungen ist sie sehr wahrscheinlich und in konzentrierten gibt es vorläufig keine bessere Hypothese, welche sie ersetzen könnte.

Um $[H^+]$ berechnen zu können, muß man die Abhängigkeit der Wasserstoffionenaktivität von der Ionenstärke kennen. Die Aktivitätskoeffizienten einzelner Ionen sind nicht mit großer Genauigkeit bekannt. Die Hypothese von ihrer Unabhängigkeit kann erst so weit als bewiesen angesehen werden, als die *Debye-Hückelsche* Theorie gilt, also nur für sehr verdünnte Lösungen. Um speziell die Aktivität des Wasserstoffions zu bestimmen, sind Messungen mit der Wasserstoffelektrode das einfachste Mittel. *Michaelis* und *Mizutani* haben die Abhängigkeit des Potentials der Wasserstoffelektrode in 0.01-n-Salzsäure bei Gegenwart verschiedener Neutralsalze (Alkali- und Erdalkalichloride) untersucht. Es hat sich gezeigt, daß die Aktivität des Wasserstoffions in diesen Lösungen auch bei geringer Konzentration der Salze stark von deren spezifischer Natur abhängig ist. Dasselbe gilt sicher auch für die Salze der schwachen Säuren und Basen. Die Berechnung der Wasserstoffionenaktivität in einer salzhaltigen Lösung und umgekehrt, die Berechnung der Säurekonzentration aus der gemessenen Aktivität kann also nicht mit großer Sicherheit durchgeführt werden.

Aus Löslichkeitsbestimmungen schwerlöslicher Salze und durch Messung des Potentials bestimmter Konzentrationsketten kann man sehr genau die Aktivitätskoeffizienten der Salze bestimmen. Würde man nun den Aktivitätskoeffizienten eines einzelnen Ions kennen, so könnte man alle anderen sukzessive berechnen. Dies ist nicht der Fall. Man hilft sich aber nach einem Vorschlag von *Mc Innes* in der Weise, daß man die Aktivitätskoeffizienten des Kaliumions und des Chlorions im Kaliumchlorid

einander gleichsetzt. Diese Wahl ist willkürlich, läßt sich aber dadurch einigermaßen rechtfertigen, daß K^+ und Cl^- gleiche Beweglichkeit und ungefähr gleiches Atomgewicht besitzen. Auf diese Weise haben *Lewis* und *Randall* (Thermodynamik, *Springer*, 1927, S. 329) die Aktivitätskoeffizienten einer Anzahl von Ionen berechnet. Sie geben die in Tabelle 8 zusammengestellten Werte für das Wasserstoffion und Hydroxylion an. Zur bequemeren graphischen Interpolation dient die Kurve Fig. 1220.

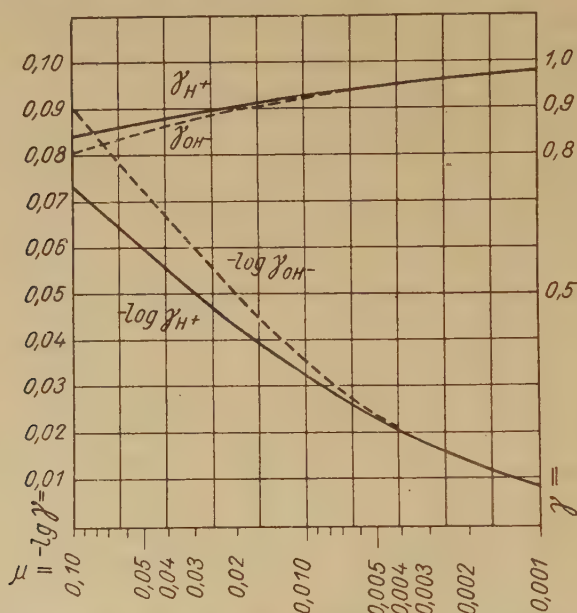


Fig. 1220. Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoff- und Hydroxylions und deren Logarithmen (nach Tabelle 9). Abszisse: Ionenstärke, in logarithmischer Skala aufgetragen. Ordinate: Links Skala zur Ablesung der negativen Logarithmen. Rechts Skala zur Ablesung der Aktivitätskoeffizienten.

TABELLE 8.

Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoff- und Hydroxylions.
(Nach *Lewis* und *Randall*.)

Ionenstärke	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05 *	0.1
γ_{H^+}	0.98	0.97	0.95	0.92	0.90	0.88	0.84
$-\log \gamma_{H^+}$. .	0.009	0.013	0.022	0.036	0.046	0.055	0.076
γ_{OH^-}	0.98	0.97	0.95	0.92	0.89	0.85	0.81
$-\log \gamma_{OH^-}$. .	0.009	0.013	0.022	0.036	0.051	0.071	0.091

IV.

Die Bjerrumsche Theorie der Ampholyte.

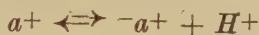
1. Wir haben bei der Behandlung der Wasserstoffionen-gleichgewichte in Ampholytlösungen im allgemeinen Teil nur die folgenden drei Formen angenommen:

- a undissoziiertes Molekül,
- a^- Ampholytanion,
- a^+ Ampholytkation.

Es ist aber noch eine vierte Form denkbar, ein Molekül, welches gleichzeitig eine positive und eine negative Ladung trägt, und als dissoziiertes „inneres Salz“ aufgefaßt werden kann. *Küster* hat solche Ionen als „Zwitterionen“ bezeichnet (in der englischen Literatur „hybrid“, „amphoteric ions“). Es erhebt sich nun die Frage, in welcher Weise wir die gewonnenen Beziehungen modifizieren oder umdeuten müssen, wenn wir die Existenz von Zwitterionen annehmen. Wir haben vorhin die folgenden Dissoziationsschemata angenommen:



Für den Fall, daß Zwitterionen auftreten, müssen wir noch die folgenden Reaktionen berücksichtigen:



mit den Gleichgewichtsbedingungen:

$$(+a^-)(H^+) = K_s^* (a^+), \quad (+a^-) = \frac{K_b^*}{k_w} (a^-)(H^+)$$

(die Wahl der Bezeichnung der Konstanten wird sogleich motiviert).

Nehmen wir an, daß Zwitterionen und undissoziierte Ampholytmoleküle gleichzeitig existieren, daß also die Ampholytanionen und -kationen ebensowohl aus einem Zwitterion wie aus einem nichtionisierten Molekül hervorgegangen sein können, so erhalten wir die folgenden Gleichgewichtsbedingungen:

$$\frac{[(+a^-) + (a)](H^+)}{(a^+)} = \frac{(+a^-)(H^+)}{(a^+)} + \frac{(a)(H^+)}{(a^+)} = K_s$$

$$\frac{(+a^-) + (a)}{(a^-)(H^+)} = \frac{(+a^-)}{(a^-)(H^+)} + \frac{(a)}{(a^-)(H^+)} = \frac{K_b}{k_w}.$$

Multipliziert man die zweite dieser Gleichungen noch mit k_w , so sieht man, daß sich jede der beiden Konstanten K_s und K_b aus zwei anderen zusammensetzen läßt:

$$K_s = K_s^* + g_b, \quad K_b = K_b^* + g_s.$$

g_b hat die Bedeutung der Hydrolysenkonstanten des Salzes einer schwachen Basis mit einer starken Säure, denn sie kennzeichnet den Vorgang:



g_s bezeichnet dementsprechend die Hydrolysenkonstante des Salzes einer schwachen Säure mit einer starken Base.



2. Bjerrum¹⁾ hat nun speziell für die Aminosäuren gezeigt, daß sie wahrscheinlich in wässriger Lösung wesentlich als Zwitterionen vorhanden sind; diese sind vielleicht schon im Kristallgitter präformiert. Zu demselben Schluß führt die Oktetttheorie der Valenz von Lewis und Langmuir. Wir setzen daher in erster Annäherung die Konzentration der Zwitterionen gleich der Konzentration des gesamten, nicht als Anion oder Kation vorhandenen Ampholyten. Für die oben eingeführten Konstanten findet man dann leicht die Beziehungen:

$$K_s = K_s^* = \frac{k_w}{k_b}, \quad K_b = K_b^* = \frac{k_w}{k_s} \quad . . . \quad (53).$$

Die „Säurekonstante“ k_s erhält damit den Sinn einer Hydrolysenkonstante einer basischen Gruppe, deren Dissoziationskonstante K_b ist, die „Basenkonstante“ k_b wird zur Hydrolysenkonstanten einer Säure mit der Dissoziationskonstanten K_s . Die Bedeutung von k_s und k_b wird also gerade die umgekehrte: k_s ist nicht mehr für die Funktion einer Carboxylgruppe charakteristisch, sondern einer Aminogruppe; das Umgekehrte gilt für k_b . Der Grund ist leicht einzusehen. Liegt der Ampholyt in Form seiner Zwitterionen vor, so sind es die Carboxylgruppen, welche Wasserstoffionen binden, also im Sinne der Brönstedtschen Theorie als „Base“ funktionieren, und umgekehrt wirken die Aminogruppen als „Säure“, da sie Wasserstoffionen abgeben.

Die Dissoziationskonstanten werden, wie oben gezeigt wurde, am einfachsten dadurch bestimmt, daß man das pH einer Lösung mißt, die zwei aufeinanderfolgende Dissoziationsstufen im Verhältnis 1:1 enthält. Für dieses Verfahren ist es aber ganz gleichgültig, ob z. B. die höhere Dissoziationsstufe durch Aufnahme einer positiven Ladung, $a + H^+ = a^+$, oder durch Neutralisation einer negativen $a^- + H^+ = a$ aus der niedrigeren hervorgegangen ist. Dies ist aber entscheidend für den chemischen Charakter der reagierenden Gruppe, denn, um beim Beispiel der Aminosäuren zu bleiben, im ersten Falle ist es eine Aminogruppe, die reagiert, im zweiten Falle eine ionisierte Carboxylgruppe. Säuren können nur dann Wasser-

¹⁾ Bjerrum: Zeitschr. f. physik. Chem. **104**. 147 (1923).

stoffionen binden, wenn sie ionisiert sind, d. h. in Salzform vorliegen. Solange man deshalb für die Aminosäuren die molekulare Form annimmt, muß man ihr Bindungsvermögen für das Wasserstoffion ihren Aminogruppen zuschreiben. Sind sie aber in Wirklichkeit in Form ihrer Zwitterionen gelöst, d. h. als ionisiertes (inneres) Salz aufzufassen, so sind es die Carboxylgruppen, welche Wasserstoffionen binden, und deshalb erhält die gemessene Dissoziationskonstante bei Nichtberücksichtigung dieses Umstandes eine ganz falsche Interpretation.

Ein Ampholyt mit einer sauren und einer basischen Gruppe zeigt zwei Maxima der Pufferung, eines im sauren, eines im alkalischen Gebiet. Während nach der älteren Auffassung im sauren Gebiet die basische, im alkalischen die saure Gruppe wirksam ist, wirkt bei den Aminosäuren tatsächlich im sauren Gebiet die Carboxylgruppe, im alkalischen die Aminogruppe.

Durch die Bjerrumsche Theorie werden eine Anzahl paradoxer Tatsachen auf einfache Weise erklärt. Man erwartet, daß durch die Nachbarschaft einer Carboxyl- und einer Aminogruppe der saure Charakter der ersteren und der basische der letzteren verstärkt wird.

TABELLE 9.

Dissoziationskonstanten der Aminosäuren.

	pK_s	pK_b	pK_s	pK_b
Glykokoll	9.75	11.57	2.33	4.15
Methylglykokoll	9.89	11.75	2.15	4.01
Dimethylglykokoll	9.85	11.97	1.93	4.05
Betain	ca. 14	12.66	1.34	ca. 1
Alanin	9.72	11.29	2.61	4.18
Leuzin	9.75	11.64	2.26	4.15
Phenylalanin	8.60	11.89	2.01	5.30
Tyrosin	8.40	11.39	2.51	5.50
Glycylglycin	7.74	10.70	3.20	6.16
Alanyl-glycin	7.74	10.70	3.26	6.16
Leucylglycin	7.82	10.52	3.38	6.08
Taurin	8.8	ca. 14	ca. 1	5.1
Asparagin	8.87	11.82	2.08	5.03
Lysin 1. Stufe	10.7	4.4	2.0	3.2
2. „	—	11.9	—	—
Arginin 1. Stufe	13.96	7.0	2.24	1
2. „	—	11.66	—	6.9
Histidin 1. Stufe	8.66	8.24	1.60	5.24
2. „	—	12.3	—	8.24
Asparaginsäure 1. Stufe	3.82	11.92	1.98	1.8
2. „	12.1	—	3.82	—

Die Tabelle ist von Bjerrum ohne weitere Literaturangaben zusammengestellt. Für Lysin sind die von Harris¹⁾ verwendeten Werte eingesetzt. Die Daten für Asparaginsäure sind von Bjerrum nach Leitfähigkeitsbestimmungen von Winkelblech berechnet. Man findet in der Literatur etwas abweichende Werte²⁾.

Bei Lysin, Arginin und Histidin erweist sich die scheinbare zweite Basenstufe als Säurestufe, bei der Asparaginsäure die scheinbare zweite Säurestufe als Basenstufe. Taurin mit seinem Sulfonsäurerest soll einen Säureexponenten von 8.9 haben. Berechnet man aber in der angegebenen Weise die wirklichen Konstanten K und K' , so findet man die in Tabelle 9 zusammengestellten Werte (nach Bjerrum); diese liegen durchaus in der erwarteten Größenordnung.

Diese Vermutung wird durch die Konstanten k_s und k_b keineswegs bestätigt. Während für die meisten aliphatischen Carbonsäuren pk_s Werte zwischen 3 und 4 annimmt, findet man für die aliphatischen Aminosäuren Werte zwischen 8 und 12. Primäre Amine weisen für pk_b Werte von etwa 3 bis 4 auf (s. Tabelle 16), für Aminosäuren findet man Werte in der Größenordnung von etwa 11.

Zur Feststellung der richtigen Konstanten bei Aminosäuren mit mehreren Amino- oder Carboxylgruppen hilft die folgende Überlegung. Bei gleichen Konzentrationen zweier aufeinanderfolgender Dissoziationsstufen ist die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung gleich der Dissoziationskonstanten der reagierenden Gruppe. In der Titrationskurve entsprechen diese Werte den Abszissen der „steilen“ Wendepunkte. Ordnet man diese, bei der kleinsten angefangen, nach ihrer Größe, so hat man zugleich die mit dem Wasserstoffion reagierenden Gruppen im Sinne ihrer steigenden Affinität zum letzteren geordnet, also diesäuren Gruppen nach abnehmender, die basischen nach zunehmender Stärke. Die Maxima der Pufferung bei Säurezusatz entsprechen den Dissoziationskonstanten der Aminogruppen.

Für Lysin z. B. findet man

$$pH_1 = 2.0, pH_2 = 9.5, pH_3 = 10.7.$$

Die Reihenfolge, in welcher die einzelnen Gruppen bei abnehmender Wasserstoffionenkonzentration reagieren, ist aus dem folgenden Schema zu ersehen:

$C_4H_8NH_3^+$	$C_4H_8 \cdot NH_3^+$	$C_4H_8NH_3^+$	$C_4H_8NH_2$
$\dot{C}H \cdot NH_3^+$	$\dot{C}H \cdot NH_3^+$	$\dot{C}H \cdot NH_2$	$\dot{C}H \cdot NH_2$
$\dot{C}OOH$	$\dot{C}OO^-$	$\dot{C}OO^-$	$\dot{C}OO^-$
Stark sauer	Carboxylgruppe	1. Aminogruppe	2. Aminogruppe

Die bisherigen Überlegungen gelten nur für den Fall, daß die molekulare Form des Elektrolyten nur in sehr geringer Kon-

¹⁾ Harris: Proc. roy. soc. London. **95**. 475 (1924).

²⁾ Siehe Harris: l. c. S. 448.

zentration vorhanden ist, sodaß in den vorhin angegebenen Beziehungen zwischen den Konstanten g_b und g_s gegen K_s bzw. K_b vernachlässigt werden können. Ist aber die Konzentration der molekularen Form mit der Konzentration der Zwitterionen vergleichbar, so hört die experimentell bestimmbare Größe K_s auf, eine für die Carboxylgruppe charakteristische Größe zu sein. Im extremen Fall erhält sie die Bedeutung einer Hydrolysenkonstanten einer basischen Gruppe. Dasselbe gilt, sinngemäß übertragen, für K_b . Im allgemeinen sagen aber die Größen nichts mehr aus über die Stärke der sauren oder basischen Gruppen.

3. Zur Entscheidung der Frage, in welcher Form eine Aminosäure vorliegt, müssen Kriterien allgemein chemischer Natur herangezogen werden, wie etwa der Vergleich ihrer sauren und basischen Eigenschaften mit der Konstitution u. a. m. Wenn aber durch dergleichen Untersuchungen das Vorherrschen der einen oder anderen Form festgestellt ist, kann man berechnen, in welchem Verhältnisse die beiden Formen vorhanden sind. Bezeichnet man mit Bjerrum durch x die Größe $\frac{[a]}{[a] + [+a^-]}$, so findet man die Gleichung:

$$x(x-1) = n \frac{k_w}{K_s \cdot K_b} = n \frac{k_s k_b}{k_w}$$

Wie man sieht, bleibt sie ungeändert, wenn man x durch $1 - x$ ersetzt (d. h. eine Entscheidung, ob die eine oder andere Form den Bruchteil x ausmacht, ist mit ihrer Hilfe nicht möglich). n ist das Verhältnis der Dissoziationskonstanten der Säuren a und a^{+1} . Man muß annehmen, daß durch die Einführung einer positiven Ladung in a die Dissoziation erheblich verstärkt wird. Der Einfluß ist klein, wenn die NH_3^+ -Gruppe weit von der $COOH$ -Gruppe entfernt ist (Polypeptide, Eiweißkörper); er ist dagegen groß, wenn sie sich in unmittelbarer Nähe befindet (α -Aminosäuren). Die Gleichung zeigt folgendes:

a) Da das Produkt $x(1-x)$ maximal den Wert $1/4$ haben kann, ist $k_s k_b < \frac{k_w}{4n}$ oder $K_s K_b > 4n k_w$. Auf die Tatsachen, daß $k_s k_b < k_w$ ist, hat schon Michaelis aufmerksam gemacht.

b) Die Gleichung erlaubt, x zu berechnen, wenn man für n eine bestimmte Zahl annimmt. Bjerrum hat diese Rechnung für einige Säuren durchgeführt; die Resultate sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

1) Zum Beispiel also das Verhältnis der Konstanten

$$k_1 = \frac{(NH_2 RCOO^-)(H+)}{(NH_2 RCOOH)} \quad \text{und} \quad \frac{(NH_3^+ RCOO^-)(H+)}{(NH_3^+ RCOOH)}$$

TABELLE 10.

Bruchteil (x) der nicht als Zwitterion vorhandenen neutralen Moleküle bei verschiedenen Aminosäuren.

	pK_s	pK_b	n	x
Dimethylglycin . . .	1.93	4.05	10^4	$1.2 \cdot 10^{-4}$
Glycin	2.33	4.15	10^4	$3.8 \cdot 10^{-4}$
Phenylalanin	2.01	5.30	10^4	$2.6 \cdot 10^{-3}$
Glycylglycin	3.20	6.16	10^2	$2.9 \cdot 10^{-3}$

n Verhältnis der Dissoziationskonstanten der Säuren a^+ und a .

Die Konzentration der molekularen Form macht also in allen diesen Fällen nicht 1% der Konzentration der Zwitterionen aus.

Wir geben hier eine Zusammenstellung der von Bjerrum diskutierten Verbindungen.

a) x ist klein, d. h. die Aminosäure ist größtenteils in Form von Zwitterionen gelöst:

Glykokoll	Alanylglycin
Betain	Leucylglycin
Methylglykokoll	Taurin
Dimethylglykokoll	Asparagin
Alanin	Lysin
Leucin	Arginin
Phenylalanin	Histidin
Tyrosin	Benzbetaine
Glycylglycin	Aminobenzoesulfonsäuren

b) x hat Werte von 0.1 bis 0.9 (Konzentration der Zwitterionen 10 bis 90%):

Aminobenzoesäuren.

c) Wahrscheinlich ganz in molekularer Form gelöst:

Aminophenole.

V.

Die Proteine als Ampholyte.

1. Der amphotere Charakter der Aminosäuren bleibt beim Aufbau der Eiweißkörper erhalten. Ihre Verknüpfung zum Eiweißmolekül ist eine derartige, daß sowohl saure als auch basische Gruppen frei bleiben. Es bestehen aber den „molekular“ gelösten Stoffen gegenüber doch einige bedeutende Unterschiede.

a) Die Zahl der freien Carboxyl- und Aminogruppen ist offenbar eine sehr große; sie kann nur roh geschätzt werden. Wir können deshalb die Konzentration der einzelnen Dissoziationsstufen bei gegebener Wasserstoffionenkonzentration nicht exakt angeben, sondern müssen uns mit einer „mittleren Wertigkeit“ begnügen.

b) Der Aufbau der Proteinmoleküle kann durch Zusatz von Säuren oder Alkalien verändert werden; sie sind insbesondere gegen Alkali empfindlich, auch gegen geringe Konzentrationen bei niedriger Temperatur. Es ist also stets mit der Möglichkeit zu rechnen, daß durch die Titration die Proteine sich verändern, ein Umstand, welcher bei der Ableitung der Titrationskurven im allgemeinen nicht berücksichtigt werden kann.

c) Die physikalischen Eigenschaften der Proteinlösungen (Viscosität, osmotischer Druck usw.) hängen in ausgesprochener Weise von ihrem Ionisationszustand ab.

Der komplizierte Aufbau und die Größe des Moleküls sind die Ursache vieler Erscheinungen, die wir noch nicht sicher deuten können.

*Jacques Loeb*¹⁾ hat den Standpunkt vertreten, daß die Eiweißkörper sich durchaus wie die „Kristalloide“ verhalten und daß ihre kolloide Natur nur in denjenigen Fällen zu besonderen Erscheinungen Anlaß gibt, in denen direkt die Größe des Moleküls eine Rolle spielt, wie bei den Membranpotentialen. Er leugnet ferner jede spezifische Wirkung der Ionen gerade bei typischen „kolloidchemischen“ Vorgängen, wie der Quellung. Dieser extreme Standpunkt läßt sich nicht halten. Spezifische Wirkungen der Ionen sind schon bei vielen Salzwirkungen in den Lösungen typischer Kristalloide zu erkennen, ferner ist die Größe des Moleküls immer, auch in homogenen Lösungen, von Bedeutung, wie wir dies im Abschnitt über die Aktivität der Elektrolyte gezeigt haben. (Einführung des scheinbaren Ionenradius.) Andererseits aber darf man auch nicht glauben, daß die Lösungen der Proteine einer theoretischen Behandlung unzugänglich seien. Die große Schwierigkeit bei ihrer Untersuchung liegt darin, daß es erst in wenigen Fällen gelungen ist, Stoffe zu isolieren, die als chemische Individuen angesehen werden können und aus diesem Grunde für eine Nachprüfung der theoretischen Ergebnisse geeignet sind. Vor allem die klassischen Untersuchungen von *Sørensen* und seinen Mitarbeitern haben gezeigt, daß sich auf solche Körper unsere theoretischen Vorstellungen mit Erfolg anwenden lassen.

¹⁾ *Loeb*: Die Eiweißkörper und die Theorie der kolloidalen Erscheinungen. Berlin 1924.

2. Wir besprechen erst kurz einige Besonderheiten der Proteine, die ihr Säure- und Basenbindungsvermögen betreffen.

Für einen Ampholyten mit m-sauren und n-basischen Gruppen lautet die Bedingung der elektrischen Neutralität seiner Lösung

$$\Sigma_i [a_i^+] - \Sigma_i [a_i^-] + [H^+] - [OH^-] = 0.$$

Im isoelektrischen Punkt ist

$$\Sigma [a^+] = \Sigma [a^-],$$

also

$$M_I = [H^+]_I - [OH^-]_I.$$

Mit anderen Worten: Um der Lösung eines Elektrolyten isoelektrische Reaktion zu erteilen, muß man ihr soviel Säure oder Lauge zusetzen, als nötig wäre, um Wasser auf dieselbe Reaktion zu bringen (Regel von *Sørensen*).

Setzt man zu einer Proteinlösung starke Säure hinzu (Salzsäure oder Schwefelsäure), so findet man, daß zur Erreichung des isoelektrischen Punktes, wie er nach der zweiten Methode (siehe Abschnitt 6) bestimmt wurde, eine viel größere Säuremenge notwendig ist, als nach der *Sørensen'schen* Regel zu erwarten wäre. (Bei Rinderserumalbumin z. B. die 50fache.) Man findet bei kleinen Säurezusätzen (etwa bis $\frac{1}{1000}$ n) noch weitere Eigentümlichkeiten. *Pauli*¹⁾ gibt folgende Übersicht:

a) Es findet sich auch beim Zusatz stärkerer Säuren zum Eiweiß ein Punkt scheinbar isoelektrischen Verhaltens, symmetrischer Kataphorese;

b) die Konzentration der Wasserstoffionen ist in diesen Mischungen sehr gering und tief unter der mit Acetatessigsäurepuffern im isoelektrischen Gebiet gefundenen. Sie weist für 1% Glutin und Albumin die Größenordnung 10^{-6} auf;

c) in diesem Konzentrationsgebiet sind die negativen Säureionen reichlich vorhanden und frei, und es besteht ein Überschuß an elektropositiven Eiweißladungen über die negativen;

d) bei weiterem Säurezusatz, also in einem Gebiet rein kathodischer Eiweißwanderung, findet sich ein Maximum an Neutralteilchen, erkennbar am Auftreten eines Optimums der Alkohol flockung und eines Minimums der Reibung;

e) die zur Herbeiführung symmetrischer Elektrophorese bzw. des Neutralteilchenmaximums nötige Säuremenge wächst mit Eiweißgehalt.

Wir können diese Erscheinungen noch nicht befriedigend erklären und es bedarf weiterer Untersuchungen, um die Unstimmig-

¹⁾ *Pauli*: Kolloidchemie der Eiweißkörper. Leipzig 1920; Koll.-Zeitschr. 40. 185 (1926).

keiten zu beseitigen, die zwischen den Versuchen mit Puffergemischen einerseits und starken Säuren andererseits bestehen.

3. Die Neutralisationskurven der meisten Proteine verlaufen in einem gewissen pH-Gebiet fast geradlinig; insbesondere ist dies auch der Fall bei den Eiweißkörpern des Blutes. Fig. 1221 zeigt die Titrationskurse des Serumalbumins. Man erkennt, daß gerade bei der Wasserstoffionenkonzentration des nativen Serums die Kurve sehr nahe geradlinig verläuft. *Van Slyke, Wu und Mc Lean*¹⁾ haben für die Serumproteine, Hämoglobin und Oxyhämoglobin die folgenden linearen Gleichungen angegeben²⁾.

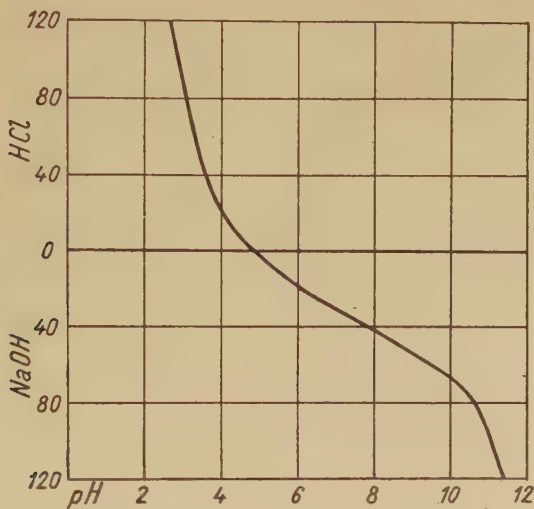


Fig. 1221. Neutralisationskurve des Serumalbumins. Säure- und Laugenzusatz pro Gramm Albumin ausgedrückt in Kubikzentimeter n_{100} -Lösungen.

(Nach *E. J. Cohn*: *Physiol. Rev.* 5. 376 [1925]).

Serumproteine: $L = 0.068 \cdot P \cdot (pH - 4.80)$

Oxyhämoglobin: $L = 0.216 \cdot P \cdot (pH - 6.60)$

Hämoglobin: $L = 0.200 \cdot P \cdot (pH - 6.74)$.

Daraus erhält man für die Pufferung die Werte:

$$\text{Serumproteine: } \frac{dP}{dpH} = 0.068 \cdot P$$

$$\text{Oxyhämoglobin: } \frac{dP}{dpH} = 0.216 \cdot P$$

$$\text{Hämoglobin: } \frac{dP}{dpH} = 0.200 \cdot P.$$

¹⁾ *Journ. biol. chemistry.* 56. 765 (1923).

²⁾ P = Proteinkonzentration in Gramm.

Die Konstanten 4.80, 6.60 und 6.74 sind die pH-Werte der reinen Proteinlösungen. Sie sind angenähert gleich der isoelektrischen Reaktion.

4. Die vollkommenste experimentelle und theoretische Behandlung haben die Proteine in den schon genannten Untersuchungen von *Sørensen* und seiner Schule gefunden. Die folgende Darstellung beruht wesentlich auf ihren Arbeiten.

Ein Protein ist in der Lösung eines Neutralsalzes aufgelöst. Wir wollen die Abhängigkeit des Säurebindungsvermögens vom pH bei Variation des Salzgehaltes und der Proteinkonzentration berechnen.

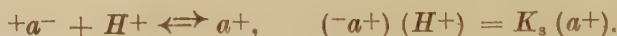
Wir erinnern uns daran, daß wir als Dissoziationsgrad die Größe

$$\frac{1}{A} \sum_{i=1}^n i [a_i^+] \text{ bzw. } \frac{1}{A} \cdot \sum_{i=1}^m i [a_i^-]$$

bezeichnet haben. *Linderström-Lang*¹⁾ definiert entsprechend die Größe

$$\frac{1}{A} \left(\sum_{i=1}^n i [a_i^+] - \sum_{i=1}^m i [a_i^-] \right)$$

als „mittlere Wertigkeit“ (mean valency, „Ladungsgrad“ nach *Michaelis*, vgl. Anmerkung S. 1992) des Ampholyten. Sie gibt an, wieviele Äquivalente Wasserstoffion ein Grammmolekül Eiweiß aufgenommen (positives Vorzeichen) oder abgegeben hat (negatives Vorzeichen). Wir stellen uns auf den Standpunkt der *Bjerrumschen* Theorie der Ampholyte und betrachten das Gleichgewicht zwischen dem Zwitterion und dem Ampholytanion einerseits, dem Zwitterion und dem Kation andererseits. Dabei dürfen wir mit guter Annäherung jedes dieser beiden Gleichgewichte für sich betrachten, d. h. den Ampholyten auf der sauren Seite des isoelektrischen Punktes als Base auf der alkalischen Seite als Säure betrachten. Unter Verwendung der *Bjerrumschen* Konstanten erhält man so



Aus den Beziehungen

$$[a^+] = A - [+a^-], \quad (a^+) = \gamma_{a^+} [a^+], \quad (+a^-) = \gamma_a [+a^-]^2, \quad \alpha_{a^+} = \frac{[a^+]}{A}$$

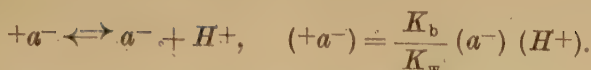
folgt:

$$(H^+) = \frac{\gamma_{a^+}}{\gamma_a} K_s \frac{\alpha_{a^+}}{1 - \alpha_{a^+}}.$$

¹⁾ *Linderström-Lang*: C. R. trav. lab. Carlsberg. **15**. Nr. 7 (1925).

²⁾ Der Einfachheit halber ist bei γ der Index der undissoziierten Form gesetzt.

Ferner gilt:



Daraus folgt auf ähnliche Weise wie oben

$$(H^+) = \frac{k_w}{K_b} \cdot \frac{\gamma_{a^+}}{\gamma_{a^-}} \cdot \frac{1 - \alpha_{a^-}}{\alpha_{a^-}}.$$

Für den isoelektrischen Punkt, $\alpha_{a^+} = \alpha_{a^-}$ folgt daraus die Gleichung

$$(H^+)^2 = \frac{\gamma_{a^+}}{\gamma_{a^-}} \cdot \frac{K_s}{K_b} k_w.$$

Der isoelektrische Punkt einer Proteinelösung ist also vom Salzgehalt der Lösung unabhängig, sofern bei dessen Veränderung das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten $\frac{\gamma_{a^+}}{\gamma_{a^-}}$ dasselbe bleibt.

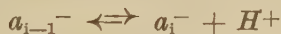
Dies ist, wie man den Formeln für die Aktivitätskoeffizienten entnehmen kann der Fall, solange man sich auf Konzentrationen beschränkt, für welche $\log \gamma$ der Wurzel aus der Ionenstärke proportional gesetzt werden kann. Unter dieser Einschränkung gilt also der Satz: Der isoelektrische Punkt eines Proteins ist vom Salzgehalt der Lösung unabhängig. Für die weiteren Rechnungen schlagen wir den folgenden Weg ein: Wir berechnen die Änderung der Säure- oder Basenbindungskurven nur für einzelne ausgezeichnete Punkte und verbinden die neu gewonnenen Punkte durch Geraden, um die veränderte Kurve zu erhalten. Wir wählen dazu die Punkte, deren Abszissen den einzelnen Dissoziationskonstanten entsprechen, also deren pK-Werten gleich sind. Nach oben abgeleiteten Sätzen ist für diese Punkte das Verhältnis der beiden aufeinanderfolgenden Dissoziationsstufen gleich 1.

Saure Seite des isoelektrischen Punktes:



$$(H^+) = K_{s_i} \cdot \frac{\gamma_{a_i^+}}{\gamma_{a_{i-1}^+}} \cdot \frac{[a_i^+]}{[a_{i-1}^+]}, \quad (H^+)_i = K_{s_i} \frac{\gamma_{a_i^+}}{\gamma_{a_{i-1}^+}} \cdot 1).$$

Alkalische Seite des isoelektrischen Punktes:



$$(H^+) = \frac{k_w}{K_{b_i}} \cdot \frac{\gamma_{a_{i-1}^-}}{\gamma_{a_i^-}} \cdot \frac{[a_{i-1}^-]}{[a_i^-]}, \quad (H^+)_i = \frac{k_w}{K_{b_i}} \frac{\gamma_{a_{i-1}^-}}{\gamma_{a_i^-}}.$$

¹⁾ $(H^+)_i$ bedeutet die Wasserstoffionenaktivität in demjenigen Punkt, in welchem die Konzentration der i -ten und der $i-1$ -ten Dissoziationsstufe die gleiche ist.

Führen wir die Werte für die Aktivitätskoeffizienten

$$-\log \gamma_{a_1+} = -\log \gamma_{a_1-} = 0.5 \cdot i^2 \sqrt{\mu}$$

ein, so finden wir:

saure Seite

$$pH_1 = (2i - 1) 0.5 \sqrt{\mu} + pK_{s_1}$$

alkalische Seite

$$pH_1 = -(2i - 1) 0.5 \sqrt{\mu} + pk_w - pK_{b_1}$$

Die Änderung des pH mit der Salzkonzentration bei unverändertem Dissoziationsgrad erhalten wir einfach durch partielle Ableitung nach c , der Konzentration des Salzes:

$$\frac{\partial pH_1}{\partial c} = (2i - 1) 0.5 \frac{\partial \sqrt{\mu}}{\partial c}, \text{ bzw. } \frac{\partial pH_1}{\partial c} = -(2i - 1) 0.5 \frac{\partial \sqrt{\mu}}{\partial c}.$$

Wir erkennen nun, wie sich die Kurven, welche die Abhängigkeit der mittleren Wertigkeit vom pH darstellen (im folgenden $\bar{r}$ -pH-Kurven genannt) bei Erhöhung der Salzkonzentration ändern. Der Schnittpunkt mit der pH-Achse, der isoelektrische Punkt, bleibt ungeändert. Die Punkte auf der sauren Seite des isoelektrischen Punktes werden um wachsende Beträge nach der alkalischen, die Punkte auf der alkalischen Seite um wachsende Beträge nach der sauren Seite verschoben. Fig. 1222 soll diese Verhältnisse anschaulich machen.

5. Die Dissoziationskonstanten der Proteine sind nicht bekannt und auch nicht mit Sicherheit bestimmbar. Man kann daher die Gleichung der $\bar{r}$ -(H⁺)-Kurven nicht in der gewohnten Weise aufstellen. *Linderström-Lang*¹⁾ hat deshalb versucht, diese Gleichung unter Zugrundelegung eines ganz einfachen Modells des Proteinmoleküls ohne die Kenntnis der empirischen Dissoziationskonstanten zu berechnen.

Man stelle sich das Proteinmolekül vor als eine Kugel vom Radius r , auf deren Oberfläche q Punkte mit positiver Ladung (NH₃⁺-Gruppen) und q Punkte mit negativer Ladung (COO⁻-Gruppen) gleichmäßig verteilt sind. Die Affinität sowohl der NH₂- als auch der COO⁻-Gruppen zum Wasserstoffion soll dieselbe sein. Die stufenweise Dissoziation eines solchen Moleküls hat dann ihre Ursache einzig darin, daß durch die Aufnahme eines Ions die positive Ladung des Moleküls erhöht und damit die Aufnahme des nächsten Ions erschwert, d. h. unwahrscheinlicher

¹⁾ *Linderström-Lang*: C. R. trav. lab. Carlsberg. 15. Nr. 7 (1925).

gemacht wird¹⁾. Die rechnerische Durchführung dieses Gedankens gibt für die Konstante der i ten Dissoziationsstufe der Säure den Wert

$$K_s = \frac{(a_1^-) (H^+)}{(a_{i-1}^-)} = K_0 \frac{q - i + 1}{q + i} e^{-\frac{ie^2}{D \rho k T}}.$$

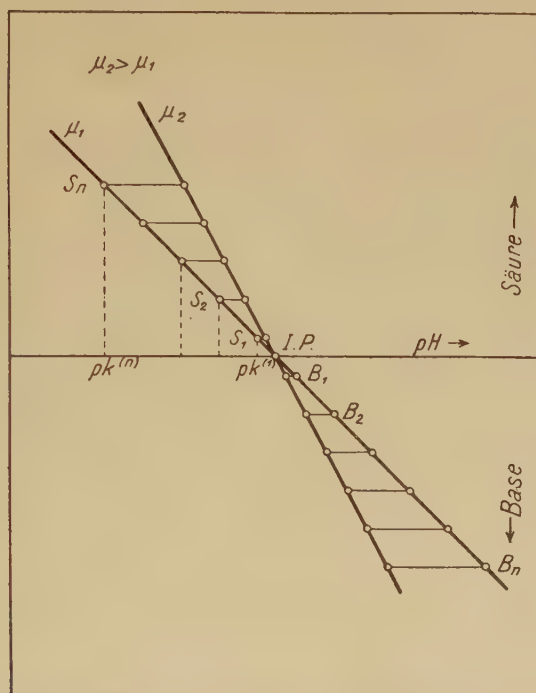


Fig. 1222. Veränderung der r - H -Kurve mit der Ionenstärke der Lösung (schematisch). Der isoelektrische Punkt (I. P.) bleibt mit wachsender Salzkonzentration ungeändert. Die der Halbneutralisation der einzelnen Dissoziationsstufen entsprechenden Punkte ($S_1, S_2 \dots S_n, B_1, B_2 \dots B_n$) werden um wachsende Beträge nach der Seite geringerer (bei Säurezusatz) bzw. größerer (bei Laugenzusatz) Wasserstoffionenaktivität verschoben. Die Kurve erscheint dadurch um den isoelektrischen Punkt gedreht.

(Nach Sørensen, Linderström-Lang und Lund.)

(K_0 Konstante, übrige Bezeichnungen siehe I. Teil, 3. Kapitel. Man findet auf diesem Wege schließlich für die mittlere Wertigkeit den Ausdruck:

$$\bar{r} = \frac{1}{0.8686 \left(w + \frac{1}{q} \right)} (pH_0 - pH) \dots (55).$$

pH_0 ist der isoelektrische Punkt.

¹⁾ Vgl. dazu Bjerrum; Erg. exp. Naturw. 5. 125 (1926).

w hat den Wert

$$w = \frac{\epsilon^2}{2 D \cdot \rho \cdot k T \cdot (1 + \kappa \rho)}.$$

(D = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, k = Boltzmannsche Konstante, T absolute Temperatur). κ ist die bekannte reziproke Länge der *Debye-Hückelschen* Theorie,

$$\kappa = \sqrt{\frac{4 \pi \epsilon^2}{D \cdot k T}} \cdot \sqrt{\mu}.$$

Sie ist ein Maß für die Dicke der elektrischen Doppelschicht an der Oberfläche des Proteinmoleküls.

Die r -pH-Kurve ist eine Gerade, wenn die Proteinionen selbst keinen wesentlichen Beitrag zur Ionenstärke μ liefern, denn w ist dann eine Konstante. In diesem Falle geht die Konzentration des Proteins überhaupt nicht in die Gleichung ein, d. h.: Das Bindungsvermögen des Proteins für Säure oder Lauge, bezogen auf irgendeine Einheit (Grammoleküle Eiweiß, Grammoleküle Stickstoff) ist unabhängig von seiner Konzentration. Dies gilt speziell auch für den isoelektrischen Punkt, wo das Bindungsvermögen Null ist.

Die wichtigsten Resultate sind also die folgenden:

- a) Die Zahl der pro Gewichtseinheit Protein gebundenen Äquivalente Wasserstoffionen ist unabhängig von der Konzentration des Proteins;
- b) der isoelektrische Punkt eines Proteins ist von seiner Konzentration unabhängig;
- c) der isoelektrische Punkt eines Proteins ist vom Salzgehalt der Lösung unabhängig;
- d) eine Erhöhung des Salzgehaltes bewirkt eine Vergrößerung des Bindungsvermögens für Säuren und Basen¹⁾.

Was die Brauchbarkeit der entwickelten Anschauungen betrifft, sei auf das eigene Urteil der Autoren verwiesen: Our application of the *Debye* formulae is only intended to serve and can only serve as numerical illustration of the views put forward generally in the foregoing²⁾.

Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist eine sehr befriedigende. Wir wollen an Hand eines Beispiels zeigen, wie sich die Auswertung gestaltet.

¹⁾ Das heißt, es ist zur Erreichung desselben pH eine größere Menge Säure oder Base nötig. Die Möglichkeit „wahrer“ Salzbildung ist bei diesen Überlegungen nicht berücksichtigt.

²⁾ *Sørensen, Linderström-Lang*, Lund. J. gen. physiol. **8**. 543 (1927).

Aus der *Linderström-Langschen* Formel folgt:

$$pH = pH_0 - \bar{r} \left(\frac{0.308 \cdot 10^{-7}}{\rho (1 + \rho \cdot 3.297 \cdot 10 \sqrt{\mu})} + \frac{0.8686}{q} \right).$$

Die Bestimmung der einzelnen Größen geschieht wie folgt:

a) pH_0 , der isoelektrische Punkt, als Schnittpunkt der $\bar{r}$ - pH -Kurven mit der pH -Achse. Die Schnittpunkte der Kurven bei verschiedenem Salzgehalt sollen zusammenfallen.

b) $\bar{r}$, die mittlere Wertigkeit, kann bestimmt werden aus der Menge der zugesetzten Säure oder Base und einer pH -Messung, wenn außerdem die Konzentration des Proteins und gewisse Aktivitätskoeffizienten bekannt sind. Die Lösung enthalte als Neutralsalz Ammoniumchlorid; dementsprechend setzen wir entweder Ammoniak oder Salzsäure zu. Die molare Konzentration des Proteins sei A , entsprechend C_N -Grammolekülen Stickstoff. Das Eiweiß habe $+P$ -Äquivalente Wasserstoffionen aufgenommen oder $-P$ -Äquivalente abgegeben. M , die zugefügte Menge Säure oder Base kann dann ausgedrückt werden durch

$$M = [H^+] + P - [OH^-] - [NH_3].$$

$[NH_3]$ ist die Konzentration des durch Hydrolyse freigewordenen Ammoniaks: $NH_4^+ \rightarrow NH_3 + H^+$. Zwischen diesen Größen bestehen die folgenden Beziehungen

$$(NH_3) (H^+) = k_{NH_3} (NH_4^+) \quad (H^+) (OH^-) = k_w.$$

Führt man statt der Aktivitäten Konzentrationen ein, so erhält man

$$P = M - \frac{(H^+)}{\gamma_{H^+}} \left(1 - \frac{k_w \gamma_{H^+}}{(H^+)^2 \gamma_{OH^-}} \right) + (NH_4^+) \frac{k_{NH_3} \gamma_{NH_4}}{\gamma_{NH_3} (H^+)}.$$

Bei saurer Reaktion kann

$$\frac{k_w \gamma_{H^+}}{(H^+)^2 \gamma_{OH^-}}$$

gegen 1 vernachlässigt, ferner $[NH_4^+] = c$, der Konzentration des Ammoniumchlorides gleichgesetzt werden und man findet

$$P = M - \frac{(H^+)}{\gamma_{H^+}} + c \cdot \frac{k_{NH_3} \gamma_{NH_4}}{\gamma_{NH_3} (H^+)}.$$

γ_{H^+} wird bestimmt durch Messung der H^+ -Aktivitäten in Ammoniumchloridlösungen, die kleine, genau bekannte Mengen Salzsäure enthalten.

k_{NH_3} , die Hydrolysenkonstante des Ammoniumchlorids, läßt sich aus der Dissoziationskonstanten des Ammoniaks berechnen.

$$\frac{(\text{NH}_4^+)}{(\text{NH}_3^+) (\text{H}^+)} = \frac{1.75 \cdot 10^{-5}}{k_w} = \frac{1.75 \cdot 10^{-5}}{0.72 \cdot 10^{-14}};$$

$$(\text{NH}_3) = 0.41 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{(\text{NH}_4^+)}{(\text{H}^+)} = 0.41 \cdot 10^{-9} \frac{\gamma_{\text{NH}_4^+}}{(\text{H}^+)} [\text{NH}_4^+].$$

Andrerseits ist

$$(\text{NH}_3) = \frac{\gamma_{\text{NH}_3}}{(\text{H}^+)} \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot k_{\text{NH}_3}.$$

Also ist

$$k_{\text{NH}_3} = 0.41 \cdot 10^{-9}.$$

$\gamma_{\text{NH}_4^+}$ wird gleich der dem Aktivitätskoeffizienten des Kaliumions gesetzt, welcher von *H. S. Harned*¹⁾ bestimmt worden ist.

γ_{NH_3} wird, da die Tension des Ammoniaks über einer ammoniakhaltigen Ammoniumchloridlösung, von deren Konzentration unabhängig ist, konstant gleich 1 gesetzt.

Nach Definition ist nun $\bar{r} = \frac{P}{A}$. Unter Zugrundelegung des Molekulargewichtes 35000 für das Eialbumin und eines Stickstoffgehaltes von 14.28 % ist $A = \frac{C_N}{357}$.

c) Der Radius der Moleküle ρ wurde von *Linderström-Lang* aus dem spezifischen Gewicht des Eialbumins (1.27), seinem Molekulargewicht, und seinem Stickstoffgehalt $2.21 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ bestimmt.

d) Bei der Berechnung von μ muß berücksichtigt werden, daß die Proteinionen selbst einen gewissen Beitrag μ_A liefern. Um diesen festzustellen, nehmen wir an, daß die Größe $\Sigma i^2 (a_{i+}) + \Sigma i^2 [a_{i-}]$ ersetzt werden kann durch $A \bar{r}^2$. Also gilt

$$\mu_A = A \bar{r}^2 + \frac{A \bar{r}}{|e|} e^2$$

wo e die Wertigkeit des dem Ampholytion entsprechenden Anions oder Kations bedeutet. In der ammoniumchloridhaltigen Lösung müssen wir daher

$$\mu = C + \frac{1}{2} A \bar{r}^2 + \frac{1}{2} A \bar{r} |e|$$

setzen.

¹⁾ Journ. amer. chem. soc. 42. 1808 (1920).

q wird berechnet, indem man die empirisch ermittelten Werte von pH , pH_0 usw. in die Gleichung einsetzt und sie nach q auflöst. Den theoretischen Kurven in Fig. 1223 liegt der Wert 15 zugrunde. Das Eialbuminmolekül kann also aufgefaßt werden als Zwitterion mit 15 positiven und 15 negativen Ladungen. Die Figur zeigt, wie Versuch und Rechnung übereinstimmen.

6. Eine wichtige Aufgabe ist die Bestimmung des isoelektrischen Punktes von Ampholyten. Er läßt sich nach folgenden Methoden bestimmen:

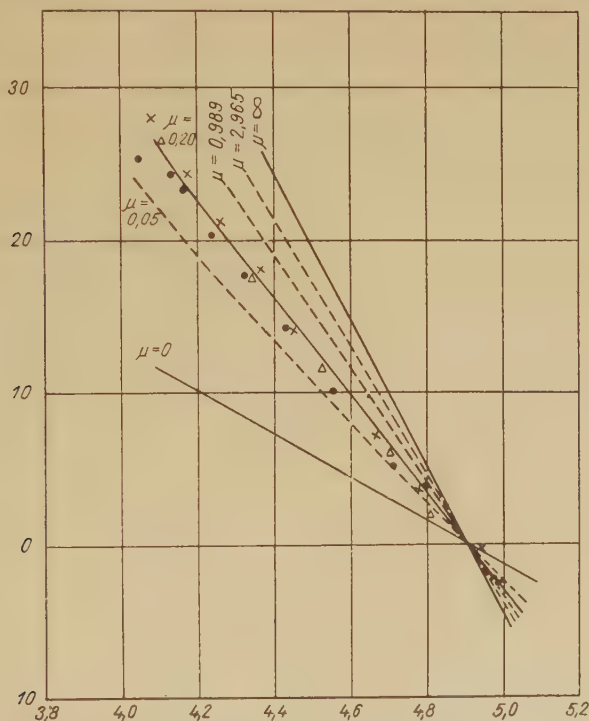


Fig. 1223. r - H -Kurven (Säure-Basen-Bindungskurven) von Eialbumin bei verschiedenem Ammoniumchloridgehalt c der Lösung. Abszisse: pH . Ordinate: pro mg -Äquivalent Proteinstickstoff gebundene (positiv) oder abgegebene (negativ) Äquivalente Wasserstoffionen. An den Kurven ist die Ionenstärke der Lösung angeschrieben. Die eingezeichneten Punkte sind experimentell bestimmt bei $c = 0.200$ und verschiedenem Eiweißgehalt.

(Nach Sørensen, Linderström-Lang und Lund: Journ. gen. Physiol. **8**. 543 [1927]).

a) Man stellt fest, bei welchem pH die Neutraltelchen in maximaler Konzentration vorhanden sind. Die Lösungen hydratisierter Proteine verdanken im isoelektrischen Punkt ihre Stabilität wesentlich ihrer Wasserhülle und können leicht durch wasserentziehende Mittel gefällt werden.

b) Man sucht das pH auf, bei welchem keine kataphoretische Wanderung des Proteins stattfindet.

c) Von den Methoden zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes interessieren uns jedoch nur die „exakten“, d. h. diejenigen, die zu seiner Bestimmung wohl definierte Lösungsgleichgewichte benutzen. Die eben erwähnten Methoden, die bestimmte kolloidchemische Erscheinungen, wie Fällungsoptima,

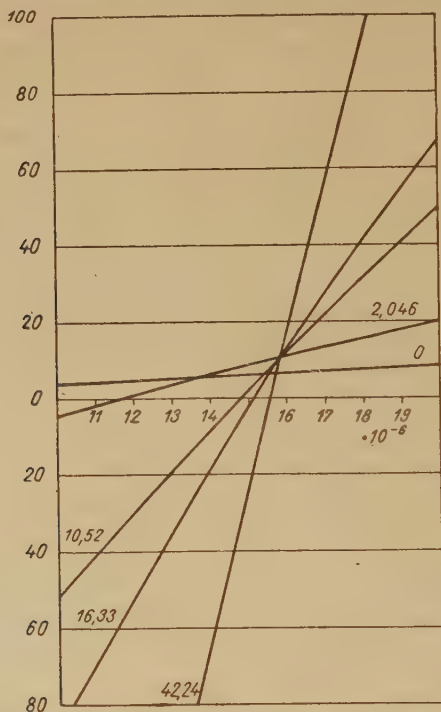


Fig. 1224. Bestimmung des isoelektrischen Punktes von Eialbumin.

(Nach Sørensen: Zeitschr. f. physiol. Chem. **103**. 104 [1918].)

Abszisse: Wasserstoffionenkonzentration. Ordinate: Schwefelsäure (positiv) oder Ammoniak (negativ) pro 100 cm^3 proteinfreier Lösung (das Volumen des gelösten Proteins ist vom Gesamtvolumen subtrahiert), ausgedrückt in Kubikcentimeter $n/1000$ -Lösung. Das Protein ist in 0.36-n -Ammonsulfat gelöst. An den Kurven ist der Proteingehalt angeschrieben, ausgedrückt in Milligrammäquivalenten Stickstoff pro 100 cm^3 Versuchslösung. Die Titrationskurven bei verschiedenem Proteingehalt schneiden diejenige der reinen Ammonsulfatlösung (Kurve 0) angenähert in ein und demselben Punkte, dessen Abszisse gleich der isoelektrischen Reaktion ist, bei $(H^+) = 15$ bis $16 \cdot 10^{-6}$. Der Kurve mit 2.046 Milligrammäquivalenten Proteinstickstoff kommt geringeres Gewicht zu als den übrigen (geringer Eiweißgehalt der Lösung, kleinere Zahl von Versuchen). Die Abweichungen der drei anderen fallen innerhalb die Fehlergrenze.

ausgezeichnete Punkte physikalischer Eigenschaften benutzen, ebenso die auf der Kataphorese der Eiweißteilchen beruhen, lassen wir beiseite. Diese exakten Methoden haben wir zwar

alle im Laufe der obigen Ausführungen schon erwähnt. Wir fassen sie aber hier der besseren Übersicht halber nochmals zusammen.

1. Aufsuchen desjenigen pH , das durch die Gegenwart des Proteins nicht geändert wird (Regel von *Michaelis*). Die exaktesten Bestimmungen mit Hilfe dieser Methode sind von *Sørensen* am Ovalbumin gemacht worden. Aus Fig. 1224 wird die Methode ohne weiteres klar. Die Ordination stellen den Säurezusatz, bezogen auf 100 cm^3 der Ammonsulfatlösung dar, ausgedrückt in Kubikzentimeter $n/_{1000}$ -Schwefelsäure. Vom Gesamtvolumen wird das Volumen der Eiweißphase abgezogen und der Säure- oder Basenzusatz auf das Volumen des reinen Lösungsmittels umgerechnet. Die mit Null bezeichnete Kurve zeigt die Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration einer reinen Ammonsulfatlösung. Die Abszisse des Schnittpunktes jeder anderen Kurve mit dieser Nullkurve gibt die Wasserstoffionenkonzentration, für welche der Ampholyt kein Säurebindungsvermögen besitzt, also seinen isoelektrischen Punkt. Theoretisch sollen die Schnittpunkte aller Kurven, die verschiedenen Proteinkonzentrationen entsprechen, zusammenfallen. Man sieht, daß dies in der Tat der Fall ist. Man erhält für den isoelektrischen Punkt des Ovalbumins den Wert $15\text{ bis }16 \cdot 10^{-6}$.

2. Aufsuchen des Schnittpunktes der Säure-Basenbindungskurven mit der pH -Achse. Wie man die gebundene Säure oder Base (die gebundenen oder abgegebenen Äquivalente Wasserstoffionen) berechnen kann, ist in oben behandelten Beispiel, Abschnitt 2 gezeigt worden.

3. Aufsuchen des Schnittpunktes der r-H-Kurven *a*) mit der pH -Achse, *b*) unter sich bei wechselnder Salzkonzentration. *Sørensen*, *Linderström-Lang* und *Lund* (l. c.) geben der zweiten Methode den Vorzug. Ihre Methode zur Reindarstellung des Ovalbumins bedingt, daß die Lösungen einen kleinen unbekannten Überschuß an Ammoniak enthalten können. Bei der zweiten Methode wird der dadurch entstehende Fehler eliminiert.

VI.

Mehrphasige und biologische Systeme.

1. Wir haben bis jetzt den Fall von der Betrachtung ausgeschlossen, daß eine Lösung mit anderen Phasen in Verbindung steht, mit denen sie Stoffe austauschen kann. Wegen der Wichtigkeit solcher Systeme, insbesondere für viele biologische Probleme müssen wir noch kurz auf sie zu sprechen kommen.

Die bisher betrachteten Beispiele lassen sich alle dadurch charakterisieren, daß bei Verschiebungen des Gleichgewichts die Konzentration der Puffersäure oder -base konstant bleibt.

Im allgemeinen Ausdruck für die Pufferung eines beliebig zusammengesetzten Systems verschwinden also die Glieder mit dem Faktor dS/dpH und dM_0/dpH . Sobald aber die Lösung Säuren enthält, die bei der Titration schwerlösliche Salze bilden oder flüchtig sind, oder wenn man sie mit anderen festen oder flüssigen Phasen in Verbindung bringt, mit welchen sie saure oder basische Stoffe austauschen kann, ist dies nicht mehr der Fall. Die Neutralisationskurven solcher Systeme nehmen eine andere Gestalt an und der analytische Ausdruck für die Pufferung wird wesentlich komplizierter.

Zu den heterogenen Systemen gehören die meisten natürlichen Puffersysteme, denn diese stehen immer mit den Geweben des tierischen oder pflanzlichen Organismus in Verbindung und können mit ihnen Stoffe austauschen. Die Untersuchung eines solchen Systems *in vitro* kann also stets nur ein unvollständiges Bild seiner tatsächlichen Funktion im Organismus geben¹⁾.

2. Gleichung (4) enthält den Ansatz zur rechnerischen Behandlung solcher Systeme. Wir sehen aber von der Behandlung einzelner Beispiele ab, weil wir dabei, um zu einigermaßen übersichtlichen Resultaten zu gelangen, von Voraussetzungen ausgehen müssen, die den wirklichen Verhältnissen meist nicht entsprechen. Schon der einfache Fall, daß die Lösung mit einem schwerlöslichen Salz im Gleichgewicht steht, kann viele Schwierigkeiten bereiten. Wir sind noch weit davon entfernt, alle hier in Frage kommenden Erscheinungen zu übersehen. Gerade die physiologisch wichtigen Kalksalze der Kohlensäure und Phosphorsäure bieten recht komplizierte Verhältnisse dar. Die Löslichkeit hängt vielfach von der Kristallform (Calcit und Aragonit bei CaCO_3) und Größe der Kristalle ab. Beim Ausfallen können sich kolloidale Lösungen bilden die mehr oder weniger stabil sind, aber keineswegs einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand vorstellen. Es können auch im Bodenkörper langsam verlaufende sekundäre Umwandlungen vor sich gehen, die zu Formen mit anderer Löslichkeit führen. Dadurch wird, besonders bei langsamer Auflösungs- geschwindigkeit die experimentelle Feststellung der Gleichgewichtskonzentration außerordentlich erschwert. Man muß hier auch den zeitlichen Verlauf der Reaktionen berücksichtigen. Bei den bisher betrachteten Ionenreaktionen, die in unmeßbar kurzer Zeit zum Gleichgewicht führen, war dies nie nötig. Solche Systeme lassen sich gewöhnlich nur bei genau definierten Bedingungen, wie sie nur im Experiment zu verwirklichen sind, rechnerisch behandeln²⁾.

¹⁾ *Klinke*: *Helv. chim. acta*. **10**. 627 (1927).

²⁾ Man sehe dazu die Arbeiten von *Hastings*, *Murry*, *Sendroy* über die Löslichkeit von Calciumcarbonat und tertiärem Calciumphosphat in Bd. 71 (1927) des *Journ. of biol. chemistry* nach.

3. Noch wesentlich kompliziertere Verhältnisse als solche anorganischen, bieten viele biologische Puffersysteme dar. Das bestuntersuchte Beispiel ist wohl das Säugetierblut. Als klassisches Beispiel eines regulierten biologischen Systems, wollen wir den seiner Pufferung zugrunde liegenden Mechanismus kurz besprechen¹⁾.

Wir müssen eigentlich mit dem Blut zugleich die Alveolarluft und die von ihm durchspülten Gewebe betrachten und erhalten (so wenn wir die kolloiden Eiweißlösungen als eine einzige Phase betrachten) ein dreiphasiges System: entweder Alveolarluft-Plasma-Erythrocyten, oder Gewebe-Plasma-Erythrocyten. Das heterogene Gleichgewicht zwischen der Gasphase und dem Blut ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden. Im Anschluß daran hat man auch das Gleichgewicht zwischen einer Kohlensäureatmosphäre und den Lösungen von Alkalicarbonaten sehr genau untersucht. Über den Austausch von Säuren und Basen in den Gewebscapillaren wissen wir nichts sicheres. Es ist nicht anzunehmen, daß hier einfache physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten zur Erklärung ausreichen, denn die entscheidende Rolle spielt hier offenbar die Permeabilität der Zellen, welche die Capillaren umgeben. Dagegen hat man eingehend das Gleichgewicht zwischen dem Plasma und den Blutkörperchen untersuchen können und es scheint, daß man die dabei beobachteten Erscheinungen zum wenigsten physikalisch-chemisch plausibel machen kann. Es liegen hier zwei getrennte Puffersysteme vor. Beide enthalten als säurebindende Körper Bicarbonat und Alkaliproteinate. Das Protein der roten Blutkörperchen ist das Hämoglobin. Sein Säurecharakter wird durch die Aufnahme des Sauerstoffes verstärkt. Umgekehrt hat eine Erhöhung der CO₂-Spannung eine Verminderung seiner Affinität zum Sauerstoff zur Folge. Es vermag also in den Capillaren der Lunge mehr Basen zu binden, als in den Gewebscapillaren, eine Eigenschaft, deren Bedeutung für die Abgabe der Kohlensäure in der Lunge ohne weiteres einleuchtet. Neueren Untersuchungen von *Henriques* zufolge, bildet es aber auch mit dem Kohlendioxyd eine Molekülverbindung mit stärker saurem Charakter. Die Serumproteine haben eine etwa dreimal kleinere Pufferwirkung als das Hämoglobin (auf die Gewichtseinheit bezogen) wie aus den im vorigen Kapitel mitgeteilten Zahlen von *van Slyke*, *Wu* und *Mc Lean* hervorgeht. Welche Veränderungen erleidet nun ein solches System, wenn der Partialdruck der Kohlensäure erhöht wird?

Das Plasma ist weniger gepuffert als die Erythrocyten, in den letzteren wird daher aus den Alkaliproteinen viel mehr

¹⁾ Für Einzelheiten sei auf das Buch von *L. J. Henderson* „Blood“, New Haven 1928 verwiesen.

Bicarbonat gebildet als im Plasma. Dadurch wird das Säurebasengleichgewicht und das osmotische Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen gestört. In den Erythrocyten ist die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration klein die Änderung des osmotischen Druckes aber groß, umgekehrt wie im Plasma, das seinen osmotischen Wert nur wenig ändert, dafür aber stärker angesäuert wird. Der Ausgleich erfolgt nun dadurch, daß die Erythrocyten Wasser aufnehmen; ihr Volumen nimmt zu. Gleichzeitig wandern Chlorionen aus dem Plasma in die Blutkörperchen. Dies hat denselben Effekt wie der Austausch von Alkali in der umgekehrten Richtung, welcher wegen der Undurchlässigkeit der Erythrocytengrenzschicht für Kationen nicht möglich ist. Es geht also scheinbar ein Teil des in den Blutkörperchen gebildeten Bicarbonates ins Plasma über.

Die Erythrocyten haben einen weit höheren Eiweißgehalt als das Plasma. Darum besteht zwischen Blutkörperchen und Plasma ein *Donnansches* Membrangleichgewicht; die Ionenkonzentrationen in Plasma und Blutkörperchen stehen in einem bestimmten Verhältnis, und zwar gilt

$$\frac{b_1^*}{b_1} = \frac{b_2^*}{b_2} = \dots = \frac{s_1}{s_1^*} = \frac{s_2}{s_2^*} = \dots,$$

wenn man durch b die Kationen, durch s die Anionen bezeichnet und der Stern die Konzentration im Plasma bedeutet. Weil in den Blutkörperchen das Hämoglobin als Säure fungiert, ist

$$b > b^*,$$

also auch

$$(H^+)_{\text{Erythr.}} > (H^+)_{\text{Plasma.}}$$

Diese Vermutung hat sich im Experiment bestätigt.

Auf die physiologischen Konsequenzen dieser Anordnung können wir hier nicht eingehen. Man lese etwa die Darstellung von *J. Bacroft*¹⁾. Nach den schon erwähnten Untersuchungen von *Henriques*²⁾ sind die Verhältnisse dadurch noch komplizierter, daß auch die Kohlensäure mit dem Hämoglobin eine Molekülverbindung bildet. *Henriques* nimmt an, daß ein wesentlicher Teil des Kohlensäuretransportes durch dieses komplexe „Carbhämoglobin“ und nicht in Form von Bicarbonat erfolgt.

Wir haben das Beispiel des Blutes hier besprochen, um zu zeigen, wie verwickelt der Mechanismus solcher biologischer Systeme sein kann. Als wesentliche Momente seien besonders hervorgehoben, die Veränderung des Säurecharakters bei Änderung des Lösungsgleichgewichtes durch Komplexbildung (Oxyhämoglobin und

¹⁾ *Bacroft*: Naturwiss. **17**. 261 (1929).

²⁾ *Erg. d. Physiol.* **28**. 625 (1929).

Carbhäemoglobin) und die Regulierung des Stoffaustausches zwischen den beiden Phasen durch die Eigenschaften der Grenzschicht. Hier stößt man auf das schwierige Problem der Permeabilität, das heute noch sehr wenig geklärt ist. Das wirkliche, organische System wird dadurch viel komplizierter als alle Modelle, die wir zum Vergleich heranziehen können. Bei diesen handelt es sich ja erst um die physikalisch-chemische Seite der Vorgänge. Die Zellen und Gewebe sind als tote „Phasen“ im Sinne der Thermodynamik aufgefaßt. In Wirklichkeit aber sind Zellen und Gewebe lebende Organismen, die aktiv in das Getriebe eingreifen können. Die physikalische Regulation wird ergänzt durch die physiologische, die wir bis heute nur als eine Eigenschaft der lebenden Substanz verstehen können.

4. Wir müssen nun auf einige allgemeine Eigenschaften heterogener Systeme hinweisen. An Hand der Gl. (4) läßt sich leicht übersehen, wie sich die Pufferung eines mehrphasigen Systems verhält.

Nehmen wir an, daß eine gewöhnliche Pufferlösung mit irgendeiner festen oder flüssigen Phase in Verbindung steht, mit welcher sie saure oder basische Stoffe austauschen kann. Für ein Säure-Salzgemisch z. B. ist die Moderationszahl gegeben durch die Gleichung

$$\beta = S \beta + \alpha_s \frac{dS}{dpH} + \frac{dM_0}{dpH}.$$

Die Pufferung dieses heterogenen Systems unterscheidet sich also von derjenigen der einfachen Lösung um den Betrag

$$\Delta \beta = \alpha_s \frac{dS}{dpH} + \frac{dM_0}{dpH}.$$

Enthält die Lösung das Gemisch einer schwachen Basen mit ihren Salzen, so ist

$$\Delta \beta = -\alpha_L \frac{dL}{dpH} + \frac{dM_0}{dpH}.$$

$\frac{dM_0}{dpH}$ ist ein Maß für denjenigen Teil des Alkali oder der Mineralsäure, der in eine andere Phase übergeht. Berücksichtigen wir, daß M_0 negatives Vorzeichen hat wenn es sich auf starke Basen bezieht, so erhalten wir schließlich die beiden folgenden Ausdrücke:

1. Gemisch einer schwachen Säure mit ihren Salzen

$$\Delta \beta = \alpha_s \frac{dS}{dpH} - \frac{dL_0}{dpH} \dots \dots \dots (56 a).$$

2. Gemisch einer schwachen Base mit ihren Salzen

$$\Delta \beta = -\alpha_L \frac{dL}{dpH} + \frac{dS_0}{dpH} \quad \dots \quad (56b).$$

Zu 1. Damit die Moderationszahl im heterogenen System kleiner würde als im entsprechenden einphasigen, müßte $\frac{dL_0}{dpH}$ positiv sein und zudem seinem absoluten Betrag nach größer sein wie der erste Summand. Dies würde bedeuten, daß beim Zusatz von Alkali zur Lösung alkalische Valenzen aus der zweiten Phase in die Lösung übertreten. Die Wirkung der zweiten Phase kann aber einzig darin bestehen, daß sie saure Valenzen abgibt oder basische aufnimmt, wenn sie, was wir voraussetzen, vorher im Gleichgewicht mit der Lösung war. Fällt ein unlösliches Salz aus, so verschwinden im Grenzfall gleichviel alkalische Valenzen wie saure, nicht aber weniger. $\Delta \beta$ ist also immer positiv.

Zu 2 kann man die entsprechenden Überlegungen machen. Es gilt also ganz allgemein der Satz:

Die Pufferung eines mehrphasigen Systems ist größer als die Pufferung jeder einzelnen Phase für sich¹⁾.

Fig. 1225 zeigt die Titrationskurve eines Essigsäureacetatgemisches neben derjenigen eines gleichen Gemisches mit tertiärem Calciumphosphat als Bodenkörper²⁾. Die Konzentration der Essigsäure wird bei der Titration nicht geändert, dS/dpH ist also Null; es geht aber aus dem Bodenkörper Base in Lösung. Die Differenz der Neigung der beiden Kurven ist gleich dM_0/dpH , also das Maß für die in Lösung gegangenen basischen Valenzen. (Es sei noch bemerkt, das tertiäre Calciumcarbonat nicht einfach mit den Ca^{++} und PO_4 -Ionen der Lösung im Gleichgewicht steht. Es nimmt als Bodenkörper mehr basische Valenzen aus der Lösung auf als der Formel des tertiären Phosphates entspricht — Adsorption von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder Bildung quaternärer Phosphate — so daß es mit einer sauren Lösung im Gleichgewicht steht.)

¹⁾ Es ist ohne weiteres klar, was unter der Pufferung des mehrphasigen Systems zu verstehen ist, wenn eine flüssige Phase in Berührung mit festen Phasen steht, ebenso wenn das System aus mehreren flüssigen Phasen zusammengesetzt ist, zwischen denen das Gleichgewicht sich rasch einstellt und die nicht etwa durch Grenzschichten von besonderen Eigenschaften getrennt sind. In diesem Falle ist, es nämlich gleichgültig, zu welcher Phase man die Säure oder das Alkali zusetzt. Stellt sich aber in einem solchen System das Gleichgewicht zwischen den einzelnen Phasen nur sehr langsam ein oder sind dieselben durch Grenzschichten getrennt, die gewisse Stoffe nur in einer Richtung durchlassen, so ist die obige Formulierung nicht eindeutig. Der angegebene Satz muß dann dahin präzisiert werden, daß die Pufferung der einzelnen Phase im Verband mit den übrigen größer ist als für sich allein.

²⁾ Nach einer vorläufigen Mitteilung von M. Karatagener: *Helv. chim. acta*. 11. 1092 (1928).

5. Wir wollen noch auf das Gleichgewicht des Kohlendioxyds mit gelösten Carbonaten zu sprechen kommen, einerseits wegen seiner physiologischen Bedeutung, andererseits um noch ein Beispiel eines wohldefinierten heterogenen Gleichgewichtes zu geben.

Sei γ der *Bunsensche* Absorptionskoeffizient des CO_2 (das von der Volumeneinheit des Lösungsmittels beim Partialdruck 760 mm Hg aufgenommene Gasvolumen reduziert auf 760 mm Druck und 0°). Er ist von der Temperatur und der Zusammensetzung der Lösung abhängig. Die Konzentration des nicht hydratisierten Kohlendioxydes in der Lösung ist (angenähert, s. unten)

$$[\text{CO}_2] = \gamma \cdot \frac{p}{760} \frac{1}{22.4} \text{ Mol/Liter} = K \cdot p \quad (57 a);$$

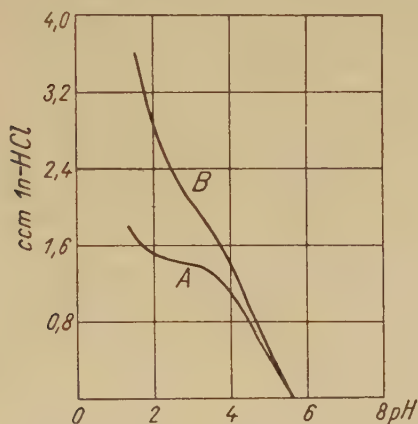


Fig. 1225. Kurve A: Titrationskurve eines Essigsäure-Acetatgemisches 1:30, Kurve B: Titrationskurve desselben Gemisches bei Gegenwart von festem tertiärem Calciumphosphat als Bodenkörper. Das Verhältnis Essigsäure-Acetat in der Ausgangslösung ist so gewählt, daß es dem pH einer Lösung entspricht, die mit festem tertiärem Calciumphosphat im Gleichgewicht steht.

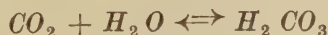
(Nach *Kartagener*).

wenn p der Partialdruck der Kohlensäure in der Gasphase ist. Nach dem am Schluß dieses Kapitels ausgesprochenen Satze ist die Aktivität des CO_2 in einer Lösung, die mit einer Kohlensäureatmosphäre von konstantem Druck in Berührung steht, konstant. Es gilt also die Beziehung

$$(\text{CO}_2) = \gamma_{\text{CO}_2} [\text{CO}_2] = K' \cdot p = \text{konst.},$$

wo K' eine Konstante ist, die nur mehr von der Temperatur, nicht aber von der Zusammensetzung der Lösung abhängig ist.

Zwischen dem Kohlendioxyd und seinem Hydrat besteht das Gleichgewicht:



also die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{(H_2 CO_3)}{(CO_2)} = K'' \cdot (H_2 O), (H_2 CO_3) = K'' [H_2 O] \gamma_{H_2 O} [CO_2] \gamma_{CO_2}.$$

Es steht uns nun frei, die Aktivität des gelösten CO_2 , so zu definieren, daß das Produkt $K'' \cdot (H_2 O)$ in der obigen Gleichung der Einheit gleich wird, denn man kann zugleich in den verdünnten Lösungen auf die wir uns beschränken, die Konzentration des Wassers konstant setzen. Man erhält so die Gleichung:

$$(H_2 CO_3) = K : \gamma_{CO_2} \gamma \cdot p \cdot \cdot \cdot \cdot (57b).$$

Die Konstante K ist gleich der Konzentration der Kohlensäure in reinem Wasser beim Druck eines und der betreffenden Temperatur, also eine experimentelle, direkt zugängliche Größe.

Die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure ist definiert durch die Gleichung:

$$\frac{(HCO_3^-) (H^+)}{(H_2 CO_3)} = k^{(1)}.$$

TABELLE 11.

Werte von $\log \varphi = \log \frac{1}{p} \frac{[HCO_3']^2}{[CO_3'']}$ in Lösungen der Alkalicarbonate.

(Nach Walker, Bray und Johnston.)

μ	25°			37°		
	K	Na	Li	K	Na	Li
0.00	2.491	2.491	2.491	2.296	2.296	2.296
0.01	403	400	396	205	204	200
0.02	376	371	362	177	174	165
0.04	342	334	318	142	135	118
0.06	319	308	286	118	106	084
0.08	300	286	260	096	082	055
0.10	286	267	238	079	060	031
0.20	236	194	160	015	1.980	1.952
0.40	186	100	—	—	—	871
0.60	158	034	—	—	—	828
0.80	139	1.982	—	—	—	—
1.0	122	939	—	—	—	—
1.5	098	860	—	—	—	—
2.0	085	802	—	—	—	—
2.5	074	753	—	—	—	—

Der Druck p muß in Atmosphären angegeben werden.

TABELLE 12.

Aktivitätskoeffizienten des Carbonat- und Bicarbonations in den Lösungen der Alkalicarbonate.

(Nach Walker, Bray und Johnston.)

μ	<i>K</i>		<i>Na</i>		<i>Li</i>	
	$\gamma_{\text{HCO}_3'}$	$\gamma_{\text{CO}_3''}$	$\gamma_{\text{HCO}_3'}$	$\gamma_{\text{CO}_3''}$	$\gamma_{\text{HCO}_3'}$	$\gamma_{\text{CO}_3''}$
0.00	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.01	904	667	901	658	896	646
0.02	876	589	871	575	862	552
0.04	843	503	835	485	819	451
0.06	821	453	810	431	790	389
0.08	803	415	790	389	767	345
0.10	790	389	773	356	747	312
0.20	746	309	710	255	683	218
0.40	704	246	638	165	—	—
0.60	682	216	591	122	—	—
0.80	667	198	557	096	—	—
1.0	654	183	529	075	—	—
1.5	636	164	495	055	—	—
2.0	627	154	452	042	—	—
2.5	619	147	428	033	—	—

Die Aktivitätskoeffizienten sind aus φ berechnet. Nach Gl. (58 a) gilt nämlich

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{\gamma_{\text{CO}_3''}}{(\gamma_{\text{HCO}_3'})^2}, \quad \log \gamma_{\text{CO}_3''} - 2 \log \gamma_{\text{HCO}_3'} = \log \varphi - \log \varphi_0.$$

Bei großer Verdünnung gilt das *Debye-Hückelsche* Grenzesetz

$$\log \gamma = 0.5 i^2 \sqrt{\mu}.$$

Trägt man also $\log \gamma$ gegen $\sqrt{\mu}$ auf, so haben für das Bicarbonat- und Carbonation die Kurven im Punkte $\mu = 0$ die Neigung $\frac{d \log \gamma}{d \sqrt{\mu}} = 0.5$ bzw. 2.

Nimmt man nun an, daß das Verhältnis $\frac{d \log \gamma_{\text{CO}_3''}}{d \log \gamma_{\text{HCO}_3'}}$ für alle Ionenstärken konstant bleibt, in unserem speziellen Falle $= 4$, so kann man $\log \gamma_{\text{HCO}_3'}$ und $\log \gamma_{\text{CO}_3''}$ leicht graphisch bestimmen, wenn man $\log \varphi - \log \varphi_0$ gegen $\sqrt{\mu}$ aufträgt. Man muß nur eine Kurve konstruieren, die in allen Punkten die halbe Neigung hat, wie die $\log \gamma \cdot \sqrt{\mu}$ -Kurve; diese gibt $\log \gamma_{\text{HCO}_3'}$; ferner eine Kurve mit der doppelten Neigung; deren Ordinaten sind gleich $\log \gamma_{\text{CO}_3''}$.

Die Aktivität der Säure H_2CO_3 ist aber nicht mit Sicherheit bekannt¹⁾. Man führt deshalb die Konzentration des gelösten

¹⁾ Deshalb auch nicht die wahre Dissazionskonstante; dieselbe ist sehr viel größer als die scheinbare; sie hat etwa den Wert $4 \cdot 10^{-4}$ bei 14° . Vgl. *Buytendyk, Brinkmann und Mook* (Biochemical. J. 927. I. 576); dort auch die übrige Literatur.

Kohlendioxyds ein und macht die Annahme, daß die Konzentration des Hydrates dagegen vernachlässigen kann. Man setzt also die analytisch bestimmbare „freie Kohlensäure“

$$([\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3])$$

gleich der Konzentration des gelösten Kohlendioxyds.

Unter dieser Annahme gilt die Beziehung: „freie Kohlensäure“ = $[\text{CO}_2] = \frac{(\text{CO}_2)}{\gamma_{\text{CO}_2}} = \frac{(\text{H}_2\text{CO}_3)}{\gamma_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}$.

$$\frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+)}{(\text{CO}_2)} = k^{(1)} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = k^{(1)'}$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-](\text{H}^+)}{[\text{CO}_2]} = k^{(1)} \frac{\gamma_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}} = k^{(1)'}, \quad k^{(1)'} = k^{(1)''} \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CO}_2}}.$$

Zwischen $k^{(1)''}$ und $k^{(1)'}$ besteht dieselbe Beziehung¹⁾ wie zwischen der „wahren“ und der „scheinbaren“ Dissoziationskonstanten (Gl. 15 c).

Man rechnet praktisch immer mit der scheinbaren ersten Dissoziationskonstanten $k^{(1)'}$ und erhält so die *Hendersonsche* Gleichung in der Form

$$(\text{H}^+) = k^{(1)'} \cdot \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

Für die zweite Dissoziationsstufe gilt:

$$(\text{H}^+) = k^{(2)'} \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{''}]}$$

Die Verbindung dieser beiden Gleichungen mit (57) gibt schließlich:

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_3^{''}]} \cdot \frac{1}{p} = \frac{k^{(1)}}{k^{(2)}} \cdot K \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{CO}_2} \frac{\gamma_{\text{CO}_3^{''}}}{(\gamma_{\text{HCO}_3^-})^2} = \varphi \quad (58).$$

Die Größe φ ist von *Walker, Bray* und *Johnston*²⁾ für Mischungen der Carbonate von Na, K und Li bestimmt worden. Tabelle 11 ist ihrer Arbeit entnommen. Sie erlaubt, das Verhältnis von Carbonat und Bicarbonat zu berechnen, wenn der Partialdruck der Kohlensäure und der gesamte Alkaligehalt der Lösung bekannt sind.

Die Größe φ hängt auch eng mit den Aktivitätskoeffizienten des Carbonat- und Bicarbonations zusammen. Bezeichnet man

¹⁾ Dabei ist zu beachten, daß sich γ_{CO_2} bei steigender Verdünnung nicht etwa dem Werte 1 nähert, sondern einem Wert, der durch die Gl. (57 b) zugrunde liegende Definition bestimmt ist.

²⁾ *Walker, Bray* und *Johnston*: Journ. am. chem. soc. **49**, 1235 (1927).

mit φ_0 ihren Wert bei der Ionenstärke $\mu = 0$, so folgt aus Gl. (57) und unmittelbar

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{\gamma_{\text{CO}_2}}{(\gamma_{\text{HCO}_3})^2} \quad (58 a).$$

Diese Beziehung kann als Kontrolle der Aktivitätskoeffizienten dienen, wie sie aus Potentialmessungen gefunden werden und gestattet unter gewissen Annahmen auch deren Berechnung¹⁾. Wir teilen in Tabelle 12 die von Walker u. a. gefundenen Werte der Aktivitätskoeffizienten mit. Berechnung der scheinbaren Dissoziationskonstanten s. auch Gl. (63), S. 2073.

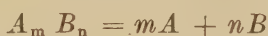
Zum Schluß möchten wir noch auf einen thermodynamischen Satz hinweisen, welcher bei der Betrachtung heterogener Systeme von großer Bedeutung ist: Die Aktivität eines gelösten Stoffes ist konstant, wenn die Lösung den reinen Stoff als Bodenkörper enthält. Der „Bodenkörper“ kann auch ein Gas unter konstantem Druck sein.

Die wichtigste Konsequenz dieses Satzes ist die, daß der Stoff seine Gleichgewichtskonzentration ändern muß, also seine Löslichkeit, wenn die Zusammensetzung der Lösung geändert wird. Die Aktivität kann nicht geändert werden, wohl aber der Aktivitätskoeffizient. Wegen der Beziehung $\gamma_A \cdot [A] = (A)$ drückt sich dies in einer Änderung der Konzentration aus.

Ist der gelöste Stoff ein Elektrolyt, der in der Lösung dissoziiert, so ist das Produkt

$$(A)^m (B)^n = [A]^m [B]^n \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n = l$$

eine Konstante, wenn er nach dem Schema



dissoziiert. Die Größe

$$\frac{l}{\gamma_A^m \gamma_B^n}$$

ist das Löslichkeitsprodukt.

* * *

Wir haben im Hämoglobin eine Verbindung kennen gelernt, welche durch die reversible Anlagerung eines an sich neutralen Moleküls des Sauerstoffes, ihren Säurecharakter verstärkt. Dies ist keine vereinzelte Erscheinung. Es gibt eine Reihe von Verbindungen, die eine solche Verstärkung ihrer sauren Eigenschaften durch Anlagerung eines neutralen Moleküls in noch viel ausgesprochenerem Maße zeigen. Sie sollen im folgenden letzten Kapitel noch besprochen werden.

¹⁾ Siehe Fußnote der Tabelle 13.

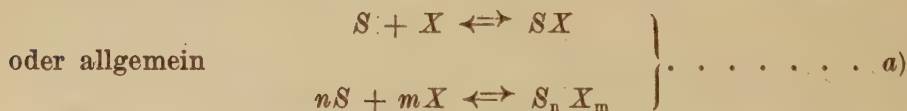
VII.

Der Einfluß neutraler Stoffe auf Puffersysteme.

Die Formoltitration der Aminosäuren und die Glycerintitration der Borsäure.

1. Im allgemeinen haben diejenigen Stoffe, die Wasserstoffionengleichgewichte beträchtlich verschieben können, selbst ausgesprochen sauren oder basischen Charakter. Es sind aber eine Reihe von Beispielen dafür bekannt, daß auch chemisch neutrale Stoffe die Reaktion einer Lösung stark verändern können. Diese Erscheinung tritt immer dann ein, wenn der zugesetzte Stoff mit einer in der Lösung vorhandenen Säure oder Base reagiert unter Bildung eines Körpers, der eine andere Affinität zum Wasserstoffion besitzt als die ursprüngliche Säure. *Löffler* und *Spiro*¹⁾ haben auf die Analogie mit den *Heteropolysäuren* aufmerksam gemacht, die ebenfalls eine größere Dissoziationskonstante besitzen als die zugrunde liegende Zentralsäure. Der analytischen Chemie wohlbekannte Beispiele sind die *Borsäure* in Lösungen von Glycerin oder Mannit sowie die *Aminosäuren* in formaldehydhaltigen Lösungen. Sowohl die Borsäure als auch die Aminosäuren sind Verbindungen von so schwach saurem Charakter, daß eine Titration mit Alkali nicht mehr möglich ist. Durch die Zugabe der genannten Stoffe werden sie zu viel stärkeren Säuren, die sich leicht titrieren lassen. Die Erscheinung bietet auch theoretisches Interesse. Die entstehenden Verbindungen sind meist sehr labiler Natur. Nur ihr ausgesprochen saurer Charakter zeugt von ihrer Existenz. Die Untersuchung der Gleichgewichtsbedingungen bietet die Möglichkeit, über ihren Aufbau einiges zu erfahren.

Die Reaktion zwischen den Säuren und den in Frage kommenden neutralen Stoffen verläuft reversibel. Es besteht also in der Lösung ein Gleichgewicht gemäß dem Reaktionsschema



Das Additionsprodukt ist eine Säure, im allgemeinen von derselben Basizität wie *S*, die nach dem Schema



dissoziiert.

Wir schicken der Behandlung dieses Gleichgewichtes einen allgemeinen Satz voraus, der den Schlüssel für die Herleitung der Neutralisationskurven bildet.

¹⁾ Helv. chim. acta. 2. 540 (1919).

Seien $s_1, s_2, \dots, s_n$ eine Anzahl Säuren, die beliebig ineinander übergeführt werden können. (Sie sollen etwa durch reversible Anlagerung eines neutralen Moleküls auseinander hervorgehen, wie dies in der obstehenden Gl. (a) angedeutet ist.) Sie stehen in Lösung in einem reversiblen Gleichgewicht:



Ihre Dissoziationskonstanten seien $k_1, k_2, \dots, k_n$ beziehungsweise. Für ein solches System gilt nun der Satz: Bleibt während der Titration das Verhältnis der Anionen $[s_1^-] : [s_2^-] : [s_3^-] \dots$ oder der undissoziierten Moleküle $[s_1] : [s_2] : [s_3] \dots$ konstant, so hat die Titrationskurve des Systems die Form der Titrationskurve einer einbasischen Säure, deren Konzentration der Gesamtkonzentration Σs_i aller Säuren gleich ist.

Beweis: Das Verhältnis der undissoziierten Anteile sei $f_1 : f_2 : \dots$, wobei die Verhältniszahlen so gewählt sind, daß $\Sigma f_i = 1$. Das Verhältnis der Anionen ist dann

$$f_1 \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} : f_2 \frac{\alpha_2}{1 - \alpha_2} : \dots = f_1 \frac{k_1}{(H^+)} : f_2 \frac{k_2}{(H^+)} : \dots$$

Ist S die Gesamtkonzentration der Säuren, so ist $(S - L) \Sigma f_i \frac{k_i}{(H^+)}$ gleich der Summe der Anionen, also in erster Annäherung gleich dem Alkaligehalt der Lösung:

$$L = (S - L) \Sigma f_i \frac{k_i}{(H^+)},$$

$$L = \frac{S \cdot \Sigma f_i k_i}{(H^+) + \Sigma f_i k_i} \quad (59 a).$$

Man erhält also die bekannte Gleichung der Moderationskurve einer einbasischen Säure. Die Größe $k = \Sigma f_i k_i$ wollen wir die **scheinbare Dissoziationskonstante** des Systems nennen. Auf gleiche Weise findet man, wenn das Verhältnis der Anionen konstant gehalten wird, $g_1 : g_2 : \dots = \text{konst.}$, den Ausdruck:

$$L = S \frac{\Sigma g_i \frac{(H^+)}{k_i}}{1 + \Sigma g_i \frac{(H^+)}{k_i}} \quad (59 b).$$

Die scheinbare Dissoziationskonstante hat hier den Wert

$$k = \frac{1}{\Sigma \frac{g_i}{k_i}}.$$

Die Gesamtkonzentration der Säuren bleibt während der Titration konstant. Die Titrationskurven verschiedener Systeme, die sich durch die Werte der f_i und k_i unterscheiden, gehen also bei gleicher Gesamtkonzentration durch Parallelverschiebung auseinander hervor. (Wir denken uns in gewohnter Weise pH und nicht (H^+) als Variable aufgetragen).

Sucht man die Titrationskurve des Gemisches aus der Säure und dem neutralen Stoff aus den allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen herzuleiten, so wird man auf nicht lineare Gleichungen geführt, die allgemein keine Lösung in geschlossener Form zulassen. Hier kommt uns nun der Umstand zustatten, daß man meistens einen großen Überschuß des neutralen Stoffes anwenden muß, um auch nur einen Teil der Säure in ihre Verbindung überzuführen. Bei Alkalizusatz wird das Gleichgewicht in der Lösung zugunsten der Säureverbindung verschoben, es werden also neue Moleküle des neutralen Stoffes gebunden und dadurch wird seine Konzentration verändert. Der absolute Betrag dieser Änderung ist von derselben Größenordnung wie die Säurekonzentration. Ist der neutrale Stoff gegenüber der Säure in großem Überschuß vorhanden, so ist die relative Änderung seiner Konzentration nur gering. Diese kann in erster Annäherung als konstant betrachtet werden. Durch diese Vereinfachung nehmen die Gleichgewichtsbedingungen eine Form an, die eine direkte Anwendung des obigen Satzes erlaubt.

Wir behandeln erst den einfachsten Fall, daß sich je ein Molekül der Säure und des neutralen Stoffes verbinden. Nehmen wir eine reversible Anlagerung an, so lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$s \cdot X_0 = (SX) \cdot K$$

(s Konzentration der undissoziierten Säure, X_0 Konzentration des nicht gebundenen neutralen Stoffes, SX Konzentration seiner Säureverbindung).

Nehmen wir nach Voraussetzung X_0 als konstant an, so gilt

$$s : (SX) = K : X_0 = \text{konst.}$$

und wir können den obigen Satz anwenden. Wir finden

$$f_0 = \frac{K}{K + X_0}, \quad f_1 = \frac{X_0}{K + X_0}$$

und erhalten die folgende Gleichung für die Moderationskurve:

$$L = S \left\{ \frac{k_0 \frac{K}{K + X_0} + k_1 \frac{X_0}{K + X_0}}{(H^+) + k_0 \frac{K}{K + X_0} + k_1 \frac{X_0}{K + X_0}} \right\}. \quad (60),$$

¹⁾ Wo es sich um nicht ionisierte Stoffe handelt, vernachlässigen wir den Unterschied zwischen Konzentration und Aktivität.

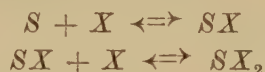
wobei k_0 die Dissoziationskonstante der Säure, k_1 diejenige ihrer Verbindung (als Säure) ist. Man erkennt, daß mit wachsenden Werten von X_0 die scheinbare Dissoziationskonstante

$$k = k_0 \frac{K}{K + X_0} + k_1 \frac{X_0}{K + X_0}$$

gegen den Wert k_1 geht, d. h. es wird allmählich die gesamte Säure in die Verbindung übergeführt. Bei hohen Konzentrationen von X_0 stellt also die Gleichung wieder die Moderationskurve einer einheitlichen Säure dar und man kann in gewohnter Weise aus dem Wendepunkt ihren Säureexponenten bestimmen.

Wenn sich mehrere Moleküle des neutralen Stoffes stufenweise an die Säure anlagern, so kann die Herleitung der Titrationskurve in genau derselben Weise geschehen.

Es besteht das Gleichgewicht



mit den Konstanten $K_1, K_2 \dots K_n$ beziehungsweise. Jede dieser Stufen soll eine stärkere Säure sein als die vorhergehende.

Das Gleichgewicht zwischen den Komponenten der SX , entspricht dem Gleichgewicht in der Lösung einer n -basischen Säure. An Stelle von (H^+) tritt X_0 , die Konzentration des nicht gebundenen neutralen Stoffes, an Stelle der einzelnen Dissoziationsstufen die einzelnen Anlagerungsstufen. Wir können also direkt die Formeln verwenden, nur ist statt des Index i der Index $n - i$ zu setzen. Man erhält so die folgenden Werte der Verhältniszahlen f_i :

$$\begin{aligned} f_0 &= \frac{X_0}{S} = \frac{1}{1 + Q_1 + Q_1 Q_2 + \dots + Q_1 \dots Q_n} \\ f_1 &= \frac{[SX]}{S} = \frac{Q_1}{1 + Q_1 + Q_1 Q_2 + \dots + Q_1 \dots Q_n} \\ &\dots\dots\dots \\ f_{n-1} &= \frac{[SX_{n-1}]}{S} = \frac{Q_1 \dots Q_{n-1}}{1 + Q_1 + Q_1 Q_2 + \dots + Q_1 \dots Q_n} \\ f_n &= \frac{[SX_n]}{S} = \frac{Q_1 \dots Q_n}{1 + Q_1 + Q_1 Q_2 + \dots + Q_1 \dots Q_n} \\ X_0 &= K_1 Q_1 = K_1 \frac{[SX]}{S_0} = K_2 Q_2 \\ &= K_2 \frac{[SX_2]}{[SX_n]} = \dots = K_n Q_n = K_n \frac{[SX_n]}{[SX_{n-1}]} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} f_0 \\ f_1 \\ \dots \\ f_{n-1} \\ f_n \\ X_0 \\ = K_2 \frac{[SX_2]}{[SX_n]} \\ = \dots \\ = K_n Q_n \\ = K_n \frac{[SX_n]}{[SX_{n-1}]} \end{aligned}} \right\}$$

Bei Konstanz von X_0 sind also auch hier die f_i konstant und man erhält für die Titrationskurve die Gleichung

$$L = \frac{S \cdot \sum_{i=0}^n k_i f_i}{(H^+) + \sum_{i=0}^n k_i f_i} \quad (60).$$

Die k_i sind die Konstanten der einzelnen Stufen (k_0 diejenige der ursprünglichen Säure).

Die scheinbare Dissoziationskonstante hat den Wert $\sum_{i=0}^n f_i k_i$.

Die wirklichen Konstanten der einzelnen Stufen sind darin mit einer Art Gewichtungsfaktor multipliziert, welcher der Konzentration der einzelnen Stufen proportional ist. Für wachsende Werte von X_0 gehen sie der Reihe nach durch ein Maximum. Für dieses Maximum kann die scheinbare Dissoziationskonstante angenähert der wirklichen Säurekonstanten der betreffenden Anlagerungsstufe gleich sein, nämlich dann, wenn die Konstanten K_{i-1} , K_i , K_{i+1} genügend weit auseinander liegen, denn f_i ist dann im Maximum angenähert gleich der Einheit.

Wenn wir die Voraussetzung fallen lassen, daß der neutrale Stoff im Überschuß vorhanden ist, so dürfen wir die Größe $k = \sum k_i f_i$, die scheinbaren Dissoziationskonstante, nicht mehr als konstant ansehen. Die f_i und g_i sind dann im allgemeinen nicht angebbare Funktionen von pH. Wir wollen für den einfachsten Fall, daß sich je ein Molekül des neutralen Stoffes und der Säure verbinden, die Gestalt der Titrationskurven bei kleiner Konzentration des neutralen Stoffes ableiten.

Sei S die Gesamtkonzentration der Säure, X die Gesamtkonzentration des neutralen Stoffes (Glycerin, Formaldehyd), s die Konzentration der Verbindung SX , gleichgültig, ob Säureanion oder undissoziiert X_0 die Konzentration des nicht gebundenen neutralen Stoffes, S_0 die Konzentration der nicht gebundenen Säure, ferner K die Konstante des Gleichgewichtes a), k die Dissoziationskonstante der einbasischen Säure SX (Gleichgewicht b). Wir nehmen an, daß diese von der ursprünglichen Dissoziationskonstanten der Säure sehr verschieden sei und beschränken uns auf einen pH-Bereich, in welchem wir die Dissoziation der ursprünglichen Säure vernachlässigen können. Dann gilt

$$s + X_0 = X, \quad s + S_0 = S$$

$$X_0 S_0 = (X - s)(S - s) = K \cdot s(1 - \alpha),$$

wo α den Dissoziationsgrad der Säure SX bedeutet.

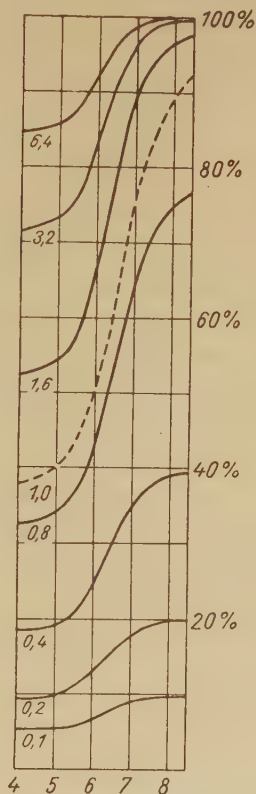
Vernachlässigen wir wie gewohnt (H^+) und (OH^-) als Summanden gegen die übrigen Größen, so lautet die Bedingung für die elektrische Neutralität einfach $L = (SX^-)$. Trägt man L auf die negative Ordinatenachse auf, so lautet die Gleichung der Titrationskurve

$$L = [SX^-] = s \cdot \alpha = \frac{1}{K} \cdot (S - s) (X - s) \frac{\alpha}{1 - \alpha}.$$

Fig. 1226.

Konzentration der Verbindung SX in Abhängigkeit vom pH bei verschiedener Gesamtkonzentration des neutralen Stoffes. (In Prozenten der Säurekonzentration.) An den Kurven angeschrieben ist die Gesamtkonzentration des neutralen Stoffes (Säurekonzentration als Einheit).

Werte der Konstanten
s. Fig. 1227.



Uns interessiert vor allem ihre Veränderung mit dem Parameter X der Gesamtkonzentration des neutralen Stoffes. Die folgenden Kurven machen dies anschaulich (Fig. 1226 und 1227). Man sieht, daß sich bei Erhöhung der alkalischen Reaktion s asymptotisch dem Werte X nähert wenn S im Überschuß, dem Werte S wenn X im Überschuß vorhanden ist. Je höher die Konzentration des neutralen Stoffes und je größer die Dissoziationskonstante der entstehenden Säure ist, desto kleiner ist das pH, bei welchem die Überführung eine vollständige ist, die Säure also exakt titriert werden kann. Man muß den Zusatz des Glycerins oder des Formaldehyds daher so hoch wählen, daß diese

Reaktion noch ins Umschlagsgebiet des Phenolphthaleins oder Thymolphthaleins fällt.

Wenn sich endlich mehrere Säuremoleküle mit einem Molekül des neutralen Stoffes verbinden, sind die Gleichgewichtsbedingungen derart, daß man nicht mehr den Alkalizusatz in geschlossener Form als Funktion des pH darstellen kann. Wir gehen deshalb auf diesen Fall hier nicht ein. Man kann sich aber ohne jede Rechnung leicht klar machen, daß die Titrationskurve auch in diesem Fall eine Terrassenkurve ist, die sich mit wachsender Konzentration des neutralen Stoffes in Richtung abnehmender pH-Werte verschiebt. Ob sie die Gestalt der einfachen Moderationskurve besitzt

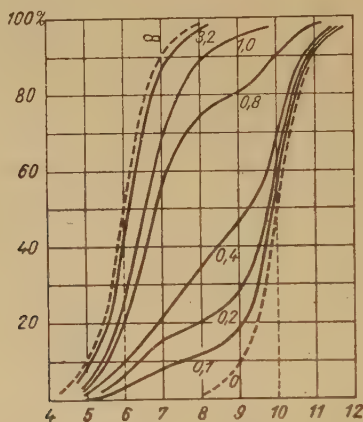


Fig. 1227. Titrationskurven einer Säure S , die mit einem neutralen Stoff X eine stärker saure Verbindung SX bildet, bei wechselnder Konzentration des neutralen Stoffes. An den Kurven angeschrieben ist das Verhältnis der Gesamtkonzentration von X zur Säurekonzentration. Dissoziationskonstante von SX ist zu 1 angenommen (S)(X) = (SX). Säurekonstante von S : (S^-)(H^+)/(S) = 10^{-10} ; Säurekonstante von SX : (SX)(H^+)/(SX) = 10^{-6} .

und sie während der Verschiebung beibehält, läßt sich allgemein nicht entscheiden. Da aber die Kurven durch kontinuierliche Verschiebung und Deformation aus einer einfachen Moderationskurve hervorgehen und schließlich wieder in eine solche übergehen und zudem immer die S-Form der Moderationskurven beibehalten, wird die Abweichung keine sehr große sein. (Dabei ist natürlich vorausgesetzt, daß durch die Anlagerung die Funktion einzelner sauren Gruppen nicht aufgehoben wird, daß also bei der Bindung von n Molekülen eine n -basische Säure entsteht.)

Die bisherigen Überlegungen haben gezeigt, daß bei den besprochenen Arten der Anlagerung keine charakteristischen Unterschiede in den Titrationskurven bestehen. Man kann also im allgemeinen aus den Titrationskurven solcher Gemische keine

Schlüsse auf die Zahl der sich verbindenden Moleküle ziehen, wenn auch in gewissen Fällen die Abhängigkeit der Verschiebung von der Konzentration des neutralen Stoffes (siehe den Abschnitt über die Aminosäure-Formaldehyd-Verbindung) oder Abweichungen von der Form der einfachen Moderationskurven gewisse Anhaltspunkte geben können. Bei Parallelverschiebung der Kurven wird man also, wenn keine zwingenden Gründe anderer Art vorliegen, bei der einfachen Annahme bleiben können, daß sich ein Molekül des neutralen Stoffes mit einem Säuremolekül verbinden.

In erster Linie wird man auf Grund der chemischen Natur der Komponenten et was über die Art der entstehenden Verbindungen aussagen können und auch versuchen, die in Frage kommenden

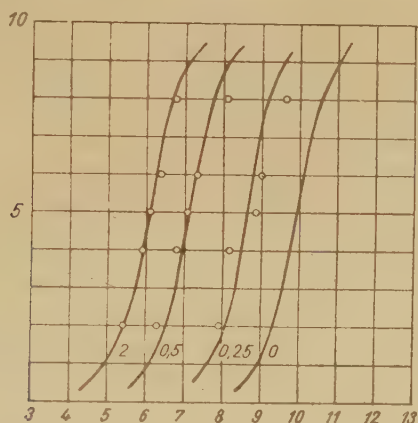


Fig. 1228. Titrationskurven von Glycin mit verschiedenen Formolzusätzen. Molarität des Glycins 0.033. Die Molarität des Formaldehydes ist an den Kurven angeschrieben (Indikatorenmethode).

Körper zu isolieren. Aber auch dann, wenn die Darstellung von Verbindungen bestimmter Zusammensetzung gelingt, kann man nicht mit Sicherheit behaupten, daß es die gesuchten Additionsprodukte sind. Die rasche Einstellung des Gleichgewichtes, die außerordentlich leichte Spaltbarkeit der Verbindungen, Rückgang der Säuerung beim Verdünnen sprechen dafür, daß sich in der Lösung nur sehr lockere Komplexe bilden, die beim Versuch der Isolierung in irgendeine stabilere Form übergehen. Wir werden bei der Besprechung der Aminosäuren im folgenden Abschnitt noch auf diese Fragen zurückkommen.

5. Die Formoltitration der Aminosäuren.

Man beobachtet beim Zubringen von Formol zur Lösung einer Aminosäure, daß sich das Maximum der Pufferung bei Titration mit Lauge gegen die saure Seite hin verschiebt, wie Fig. 1228 zeigt.

(Versuche des Verfassers gemeinsam mit Frl. *Guðrun Nilsen*.) Es erscheint also der saure Charakter der Formaldehydaminosäureverbindung der freien Aminosäure gegenüber verstärkt.

Das pH im Maximum der Pufferung einer einbasischen Säure oder Lauge ist proportional ihrer Affinität zum Wasserstoffion. Da sich nun bei den Aminosäuren das Maximum der Pufferung gegen das saure Gebiet verschiebt, muß die Affinität der Aminogruppe zum Wasserstoffion abgenommen haben, d. h. die (wahre) basische Dissoziationskonstante der Aminosäure ist kleiner geworden. Die Säurekonstante kann dabei gleich geblieben sein.

Die heute noch meistverbreitete Auffassung nimmt an, daß der Formaldehyd der folgenden Gleichung gemäß mit der NH_2 -Gruppe der Aminosäure reagiert, „daß das Methylen in das dem Carboxyl benachbarte Amid eingetreten ist und also die Säurefunktion des Carboxyls nicht mehr durch innere Salzbildung neutralisiert ist“ (*Schiff*).



Dieser Auffassung hat *Harris*¹⁾ entgegengehalten, daß der basische Charakter der NH_2 -Gruppe bei den Aminosäuren zum vornherein so schwach ist, daß sie neben einer starken Basis nicht saure Valenzen zu binden vermag. Er nimmt an, die Erhöhung der Acidität beruhe darauf, daß die Aminosäuremethylenverbindung eine größere Säurekonstante besitzt als die ursprüngliche Aminosäure, daß also eine Wirkung auf die Carboxylgruppe stattfindet.

Die ältere Ansicht ist aber prinzipiell durchaus richtig. Die Auffassung der Aminosäuren als Zwitterionen präzisiert einfach die Annahme einer inneren Salzbildung dahin, daß dieses Salz vollständig ionisiert ist. Wir haben schon mehrfach darauf hingewiesen, daß bei der Neutralisation einer Aminosäure durch Alkali es nicht die Carboxylgruppe ist, welche die Hydroxylionen der zugesetzten Aminosäure neutralisiert, sondern die Aminogruppe, daß also die beobachtete Verschiebung im wesentlichen auf einer Änderung der Basenkonstanten beruhen muß.

Tabelle 13 gibt über die Änderung der Dissoziationskonstanten bei verschiedenen Aminosäuren Aufschluß. Sie ist einer Arbeit von *Harris* entnommen²⁾. Die Werte, die der Autor als Säurekonstanten angibt, sind der *Bjerrumschen* Theorie gemäß in die wahren Basenkonstanten K_b umgerechnet.

¹⁾ *Harris*: Proc. Roy. Soc. London. **95**. 500 (1924).

²⁾ Proc. roy. soc. **97**. 364 (1925).

TABELLE 13.

Verkleinerung der basischen Dissoziationskonstanten von Aminosäuren durch Formalzusat.

(Nach Harris.)

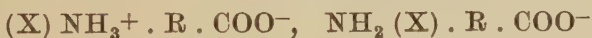
	pK_b	pK_b in formaldehyd- haltiger Lösung
Glykokoll	4.3	8.6
Alanin	4.3	7.7
Phenylalanin	5.4	8.1
Tyrosin	4.6	7.8
Asparaginsäure . . .	4.1	7.1
Glutaminsäure . . .	4.2	7.2

Anmerkung zur Tabelle: Für die drei letzten Stoffe gibt Harris folgende Werte an:

Tyrosin	k_{s_1}	9.4	6.9
	k_{s_2}	10.4	10.9
Asparaginsäure	k_s	3.8	3
	k_{s_1}	9.9	6.9
Glutaminsäure	k_{s_1}	4.4	3.5
	k_{s_2}	9.8	6.8

Diese Verbindungen besitzen je zwei saure Gruppen und eine basische. Eine der beiden Konstanten ist also eine wirkliche Säuredissoziationskonstante, und zwar ist es diejenige, deren Wert bei Formolzusatz fast ungeändert bleibt. Die Annahme wird gestützt durch die Größenordnung der Konstanten: $pk = 10.4$ für eine Phenolhydroxylgruppe (Phenol $pk = 10$). $pk = 3.8$ und 4.4 für aliphatische Carboxylgruppen.

Bei den Aminosäuren tritt an Stelle des undissoziierten Säuremoleküls das Zwitterion $NH_3^+ RCOO^-$. Die Aminosäure-Formaldehyd-Verbindung bezeichnen wir schematisch mit (X) $NH \cdot R \cdot COOH^1$. In der Lösung können nun folgende Formen vorkommen:



eventuell bei stark saurer Reaktion (großem Formolgehalt der Lösung) noch die entsprechenden Formen, bei denen die Carboxyl-

¹) Diese Schreibweise soll einfach andeuten, daß sich der Formaldehyd auf irgendeine Weise mit der NH_2 -Gruppe verbindet. Wir lassen es vorläufig offen, ob eine der Gruppierungen $R \cdot N : X$, $R \cdot NH \cdot X$, eine Molekülverbindung $R \cdot NH_2 \dots X$ oder sonst eine mögliche Form entsteht.

gruppe nicht dissoziiert ist. Die Existenz der Form $\text{NH}_3^+(\text{X}) \cdot \text{R} \cdot \text{COO}$ ist nur dann möglich, wenn die entstehende Verbindung noch basische Eigenschaften hat, d. h. noch Wasserstoffionen zu binden vermag.

Die Annahme, daß diese Form existiert, ist durchaus nicht etwa gleichbedeutend mit der Aussage, daß sie durch direkte Anlagerung von X an $-\text{NH}_3^+$ entsteht. Über diese Frage kann die Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen Formen keinerlei Aufschluß geben, denn für seine endgültige Einstellung ist es gleichgültig, ob das Ion $(\text{X})\text{NH}_3^+$ gemäß Gl. (a) oder (b) entstanden ist.



Über den tatsächlichen Verlauf müßten reaktionskinetische Untersuchungen o. dgl. Aufschluß geben. Es ist ja zum vornherein wahrscheinlicher, daß die weniger gesättigte freie Aminogruppe reagiert und nicht ihre koordinativ gesättigte Ammoniumsalzform.

Die allgemeine Gleichung der Moderationskurve ergibt sich leicht aus Gl. (59 a). Wir setzen:

$$\frac{(\text{RNH}_2) \text{H}^+}{(\text{RNH}_3^+)} = \kappa_{\text{NH}_2}, \quad \frac{[\text{R} \cdot (\text{X})\text{NH}_2](\text{H}^+)}{[\text{R}(\text{X})\text{NH}_3^+]} = \kappa_{\text{NH}_2 \text{X}}.$$

Das Verhältnis der „undissoziierten“ Anteile ist hier

$$\frac{[\text{R} \cdot \text{NH}_3^+]}{[\text{R} \cdot (\text{X})\text{NH}_3^+]} = \frac{K}{X_0}.$$

Man findet also

$$L = A \frac{\kappa_{\text{NH}_2} \frac{K}{K + X_0} + \kappa_{\text{NH}_2 \text{X}} \frac{X_0}{K + X_0}}{(\text{H}^+) + \kappa_{\text{NH}_2} \frac{K}{K + X_0} + \kappa_{\text{NH}_2 \text{X}} \frac{X_0}{K + X_0}}.$$

Im Fall, daß die entstehende Verbindung keinen basischen Charakter besitzt, geht man einfacher vom Gleichgewicht des Formaldehides mit der freien Aminogruppe aus. Wir setzen

$$\frac{[\text{RNH}_2]}{[\text{R} \cdot (\text{X})\text{NH}]} = \frac{K'}{X_0}.$$

Nach Voraussetzung wird die Konstante $\kappa_{\text{NH}_2 \text{X}}$ hier sehr groß und wir erhalten aus Gl. (59 b) den folgenden Ausdruck:

$$L = \frac{\kappa_{\text{NH}_2} \left(\frac{X_0}{K} + 1 \right)}{(\text{H}^+) + \kappa_{\text{NH}_2} \left(\frac{X_0}{K} + 1 \right)}.$$

Da sich beim Formol die Vergrößerung der Konstanten über mehrere Zehnerpotenzen erstreckt, kann man im Ausdruck für die scheinbare Dissoziationskonstante $k = x_{\text{NH}_2} \left(\frac{X_0}{K} + 1 \right)$, 1 gegen $\frac{X_0}{K}$ vernachlässigen. Die letztere nimmt also den Wert $k = x_{\text{NH}_2} \frac{X_0}{K}$ an, logarithmiert

$$pk = p x_{\text{NH}_2} - pK - \log X_0 \quad . \quad . \quad . \quad (62).$$

Nach Voraussetzung kann man auch X_0 angenähert der Gesamtkonzentration des Formaldehydes gleichsetzen und findet so, daß die Werte der logarithmischen scheinbaren Dissoziationskonstanten (die Verschiebungen der Titrationskurve) eine arithmetische Reihe bilden, wenn die entsprechenden Konzentrationen des Formaldehydes eine geometrische Reihe bilden. Gl. (62) bietet einen bequemen Weg zur Berechnung von K , der Gleichgewichtskonstanten zwischen Formol und Aminosäure. Man findet z. B. für Glycin den Wert von zirka $10^{-3.4}$. Bei dieser Berechnung muß natürlich vorausgesetzt werden, daß sich der Formaldehyd als Einzelmolekül und nicht in einer polymeren Form anlagert.

Über die Natur der Verbindung zwischen Aminosäure und Formaldehyd wissen wir noch sehr wenig. Wie schon erwähnt, ist die verbreitetste Meinung die, daß es sich um Methylenverbindungen handelt in der Art wie sie von *Schiff* erstmals untersucht worden sind. Zahlreiche Forscher haben sich bemüht, die in Frage kommenden Verbindungen zu isolieren (*W. Loeb, H. Schiff, G. Galeotti, H. Krause, M. Bergmann* und Mitarbeiter). Es sind z. B. Verbindungen des Glykokolläthylesters isoliert worden, die auf ein Molekül Glykokoll drei Moleküle Formaldehyd enthalten (*Bergmann*) und weniger gut charakterisierte Additionsprodukte des freien Glykokolls.

Neben der *Schiffschen* Methylenverbindung wären vor allem auch Oxymethylverbindungen in Betracht zu ziehen, wie sie bei vielen primären und sekundären Aminen bekannt sind, z. B. beim Äthylamin: $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Diese Körper bilden sich leicht beim Zusammenbringen des Amins mit Formaldehyd in wässriger Lösung und sind schwächere Basen als das zugrunde liegende Amin. Vom Oxymethyldimethylamin ist sogar ein Natriumsalz bekannt¹⁾.

Wir können auf eine Diskussion der anschließenden chemischen Fragen hier nicht eingehen, möchten aber noch auf eine prinzipiell wichtige Möglichkeit hinweisen. Die Bindung zwischen Amino-

¹⁾ *Henry*: Ber. 23. IV. 852 (1895) Ref.

säure und Formaldehyd ist sehr locker. Sie wird z. B. durch die Verdünnung mit Wasser sofort gelöst, wie man aus der starken Verschiebung der Reaktion nach der alkalischen Seite hin erkennen kann (Fig. 1229). Es ist nun sehr fraglich, ob eine Bindung wie .N:CH_2 oder $\text{.NH.CH}_2\text{OH}$ so leicht hydrolisiert wird, um so mehr dies bei den Verbindungen, die man jetzt hat fassen können, nicht der Fall ist. (Gegen eine feste Bindung spricht z. B. auch der Umstand, daß sich die Bildung der erwähnten Oxymethylverbindungen der Amine mit starker Wärmeentwicklung vollzieht, was

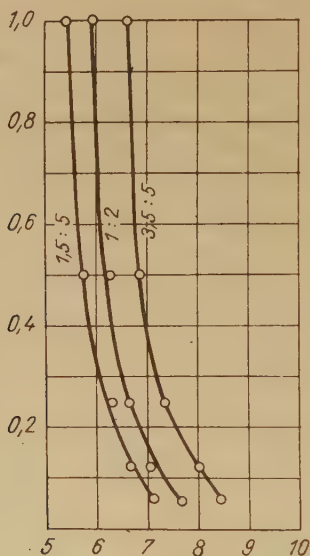
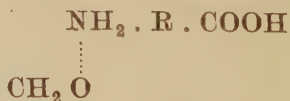


Fig. 1229. Veränderung des pH von formaldehydhaltigen Glycin-Natronlauge-Gemischen bei Verdünnung. Abszisse: pH Ordinate: Verdünnung (ursprüngliche Konzentration des Glycins $\frac{1}{30}$ -n. Formaldehyd zweifach molar. An den Kurven ist das Verhältnis Na OH: Glycin angeschrieben.

bei den Aminosäure-Formaldehyd-Verbindungen nicht der Fall ist.) Durch all diese Erscheinungen wird die Vermutung nahegelegt, daß es sich bei der Anlagerung des Formaldehydes an die Aminosäuren um eine Molekülverbindung handelt. Sowohl der Aminostickstoff als auch Carbonylsauerstoff des Aldehyds sind koordinativ ungesättigt. Man könnte also die vermutete Molekülverbindung etwa folgendermaßen formulieren



Es muß dahingestellt bleiben, ob sich nicht auch Polymere des Formaldehydes anlagern. Eine solche Anlagerungsverbindung

kann als Vorstufe der Verbindungen erster Ordnung aufgefaßt werden, die man beim Versuch der Isolierung schließlich erhält und man darf deshalb, wie oben schon betont wurde, diese Körper nicht ohne weiteres als in der Lösung präformiert ansehen. Es wäre unter diesen Umständen auch gar nicht verwunderlich, daß man bis jetzt die vermutete einfache Methylenverbindung gar nicht hat fassen können (mit Ausnahme des von *Schiff* beschriebenen Mono- und Dimethylenasparagins), denn an ihrer Stelle bildet sich in der Lösung tatsächlich die lockere Molekülverbindung, die sich bei jedem Versuch der Isolierung irgendwie umwandelt. Dabei ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß dieses Additionsprodukt schon in der Lösung teilweise in eine stabilere Verbindung erster Ordnung übergehen kann.

Es sei an dieser Stelle noch auf eine interessante physiologische Parallele hingewiesen, der ebenfalls die Annahme einer Molekülverbindung in höherem Maße gerecht wird als die Annahme einer Bindung mit Hauptvalenzen. *Euler* und *Josephson*¹⁾ haben gezeigt, daß die Polypeptide spaltenden Fermente sich offenbar an eine freie Aminogruppe des Substrats anlagern und haben die wohl allgemein akzeptierte Annahme gemacht, daß sich das Ferment mit einer Aldehyd- oder Ketogruppe an das Polypeptid heftet. Man kann mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Verbindungen von Ferment und Substrat Molekülverbindungen sind²⁾. Die Additionsprodukte des Formaldehydes mit den Aminosäuren wären somit ein einfaches Modell des Ferment-Substrat-Komplexes.

Für die Möglichkeit der Formoltitration ist die Frage von Interesse, wie groß die Dissoziationskonstante einer Säure mindestens sein muß, damit sie mit den bei alkalischer Reaktion umschlagenden Indikatoren noch titriert werden kann. Die Genauigkeit der Titration hängt davon ab, wieviel freie Säure beim Umschlagspunkt des Indikators noch vorhanden ist. Sie darf nur einen gewissen kleinen Bruchteil p , etwa 1 $\frac{0}{100}$ der gesamten Säure, ausmachen. Bei vielbasischen Säuren können wir uns auf die Dissoziationskonstante der letzten Stufe beschränken.

$$\frac{\text{Freie Säure}}{\text{Gesamtkonzentration}} = \frac{(H^+)_{\text{0}}}{(H^+)_{\text{0}} + k_s}.$$

pH_0 bedeutet hier den Umschlagspunkt des Indikators (Phenolphthalein $pH_0 = 9$, Thymolphthalein $pH_0 = 10$). Setzen wir wie angenommen $p = 0.001$, so erhalten wir die Werte

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. **162**. 85.

²⁾ Vgl. dazu die Bemerkungen von *Pfeiffer* in „Organische Molekülverbindungen“. Stuttgart 927. S. 412 ff.

$pK_s < 9 - 3 = 6$ für Phenolphthalein und $pK_s < 10 - 3 = 7$ für Thymolphthalein. Deutet man diese Zahlen im Sinne der Bjerrum-schen Theorie als Dissoziationskonstanten von NH_2 -Gruppen ($pK_b = 14 - pK_s$), so folgt:

$pK_b > 8$ bei Verwendung von Phenolphthalein,

$pK_b > 7$ „ „ „ „ Thymolphthalein.

Man sieht aus Tabelle 13, daß diese Bedingung für die Formolverbindungen der angeführten Aminosäuren erfüllt ist.

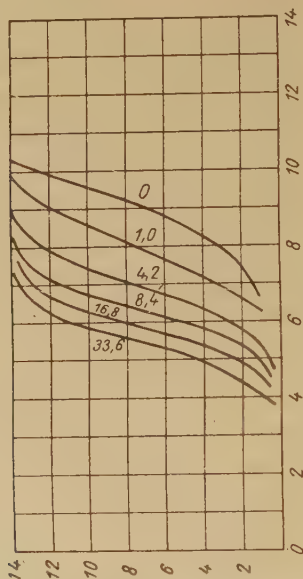


Fig. 1230. Titrationskurven von Borsäure bei Gegenwart von Glycerin. An den Kurven angeschrieben ist das molare Verhältnis des Glycerins zur Borsäure.
(Nach Liempt.)

6. Titration der Borsäure in Glycerin und Mannit. Die Orthoborsäure bei Gegenwart von Glycerin, Mannit, Fructose und anderer Hydroxylverbindungen verhält sich ähnlich wie die Aminosäuren bei Gegenwart von Formaldehyd. Die von Liempt¹⁾ elektrometrisch bestimmten Neutralisationskurven (Fig. 1230) zeigen sehr deutlich die Parallelverschiebung mit wachsender Glycerinkonzentration. Ganz ähnliche Kurven gibt Borsäure mit Mannit.

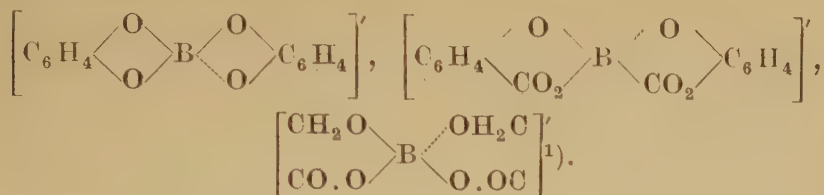
Auch die Konstitution dieser Verbindungen ist unbekannt. Doch man kann annehmen, daß sie den Molekülverbindungen ähnlich sind, in denen das Bor als koordinativ vierwertiges Zentral-

¹⁾ Liempt: Rec. trav. chim. **39**, 358 (1920).



Fig. 1231. Beziehung zwischen pH , (H^+) und der von Joos vorgeschlagenen Zahl „ Q “ (siehe S. 1956).

atom fungiert, wie z. B. in den Brenzcatechinboraten, Salicylsäureboraten oder Glykolboraten:



Die Kurven von *Liempt* lassen auf folgende Säurekonstanten der Borsäureverbindungen schließen:

Mit Glycerin	pK_s	ca. 5
„ Mannit		4
„ Fructose		3
(Borsäure)		9.2

7. Weitere Beispiele. Die Aminosäuren lassen sich mit Alkali in alkoholischer Lösung titrieren²⁾. Die einfachen Aminosäuren erfordern einen Alkoholgehalt bis zu 97%, wenn sie auf 1% genau titriert werden sollen, Polypeptide bedeutend weniger, wie die folgende von *Willstätter* und *Waldschmidt-Leitz* angegebene Tabelle 14 zeigt.

TABELLE 14.

Titration der Aminosäuren und Polypeptide
in alkoholischer Lösung.

Alkaliverbrauch in Prozenten der Theorie.

	50	60	70	80	90	95	97
	Prozent Alkohol						
Glykokoll	28.5	41	52	68	86	94	99
Alanin	28	41	51	78	93	98	99
Leucin	29	38	52	68	90	99	100
Methyl-glykokoll . . .	—	—	—	—	89	98	—
Dimethyl-glykokoll . .	40	57	70	81	93	98	—
Phenylalanin.	63	83	101	103	—	—	—
Tyrosin	64	77	91	96	98	—	—
Lysin-dichlorhydrat. .	45	57	69	81	93	101	—

¹⁾ *Rosenheim* und *Vermehren*: Ber. **57**. 1337 (1924).

²⁾ *Vorländer*: *Liebigs Ann.* **341**. 78 (1905); *Löffler* und *Spiro*: *Helv. chim. Acta.* **2**. 417 (1919); *Willstätter* und *Waldschmidt-Leitz*: Ber. **54**. 2988 (1921).

	0	10	20	30	40
	Prozent Alkohol				
Glycyl-glycin	37	72	85	95	99
Leucyl-glycin	46	65	82	92	103
Glycyl-glycyl-leucin . .	55	82	93	100	103
Leucyl-glycyl-leucin . .	38	51	78	96	103
Pepton	60	75	85	94	100

Die in solch hochprozentigen alkoholischen Lösungen herrschenden Bedingungen lassen sich nicht ohne weiteres mit denjenigen in wässriger Lösung vergleichen. Doch kann man mit *Löffler* und *Spiro* annehmen, daß der Erscheinung ein ähnlicher Vorgang zugrunde liegt wie in wässriger Lösung¹⁾.

Die genannten Autoren, die als erste die pH-Verschiebung durch neutrale Stoffe zusammenhängend behandelt und auf ihre Bedeutung hingewiesen haben, bringen noch eine Reihe weiterer Beispiele. Nicht nur Boratlösungen, sondern auch Glykokoll, Citrat, Phosphatmischungen, Bicarbonat, werden durch Zusatz von Hydroxylverbindungen saurer. Der Verfasser hat in Gemeinschaft mit *W. Zörkendörfer*²⁾ gefunden, daß auch Neutralsalze in Lösungen von Aminosäuren eine beträchtliche Schwächung von deren basischem Charakter bewirken. Es handelt sich offenbar um Verbindungen, die bei der Kristallisation in die von *Pfeiffer* und seinen Mitarbeitern eingehend untersuchten Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren übergehen. Die Titrationskurven zeigen, daß in Lösung auch Restaffinitäten des Aminostickstoffes beansprucht werden, wenn auch nach der *Pfeifferschen* Formulierung die Neutralsalze in erster Linie an den Carbonylsauerstoff gebunden sind.

Die Erscheinung ist wohl sehr verbreitet. Ihre Bedeutung liegt vor allem darin, daß sie von der Existenz komplexer Verbindungen zeugt, die man größtenteils bis heute nicht hat fassen können.

TABELLE 15.

Säureexponenten einiger schwacher Säuren.

	pk_1	pk_2	$\cdot pk_3$
Äpfelsäure	3.48	5.11	—
Ameisensäure	3.7	—	—
Arsensäure	2.3	4.4	9.2
Arsenige Säure	9.2	—	—

¹⁾ Helv. chim. acta. 2. 417.²⁾ Biochem. Zeitschr. 221. 33 (1930).

	pk_1	pk_2	pk_3
Azelainsäure	4.6	5.6	—
Barbitursäure	4.0	—	—
Diäthylbarbitursäure	7.43	—	—
Borsäure	9.2	—	—
Bernsteinsäure	4.18	5.57	—
Methylbernsteinsäure	4.1	5.63	—
Monobrombernsteinsäure	2.56	4.41	—
Benzoessäure	4.2	—	—
Buttersäure, n-	4.82	—	—
„ iso-	4.83	—	—
Citronensäure	3.08	4.29	5.49
Cyanwasserstoffsäure	9.1	—	—
Essigsäure	4.73	—	—
Trichloressigsäure	0.88	—	—
Fumarsäure	3.03	4.49	—
Gallussäure	4.4	—	—
Glucose	12.3	—	—
Glutarsäure	4.32	—	—
Glykolsäure	3.82	—	—
Thiodiglykolsäure	3.31	4.46	—
Hippursäure	3.76	—	—
Itaconsäure	3.8	5.7	—
Kohlensäure ¹⁾	6.5	10.2	—
Maleinsäure	1.93	6.58	—
Malonsäure	2.8	5.68	—
Milchsäure	3.85	—	—
Oxalsäure	1.42	4.39	—
Phenol	9.89	—	—
Phosphorsäure (ortho-) ²⁾	1.96	6.76	12.44
„ (pyro-)	0.85	1.96	6.54
Phtalsäure (o-)	2.82	5.41	8.44
„ (m-)	3.54	4.62	—

¹⁾ Diese Werte gelten bei 18°. Für 38° geben *Hastings* und *Sendroy* für diescheinbaren Dissoziationskonstanten der Kohlensäure die folgenden Werte

$$pk_1' = 6.33 - 0.5 \sqrt{\mu}, \quad pk_2' = 10.22 - 1.1 \sqrt{\mu}^*) \dots (63).$$

²⁾ *Sendroy* und *Hastings***) geben für die Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure die folgenden Formeln:

$$\left. \begin{aligned} pk_1' &= 2.11 - 0.5 \sqrt{\mu} (18^\circ), \quad pk_2' = 7.15 - 1.25 \sqrt{\mu} (38^\circ) \\ pk_3' &= 12.66 - 2.25 \sqrt{\mu} (38^\circ) \end{aligned} \right\} (64).$$

*) Journ. biol. chem. **61**. 695 (1924); **65**. 445 (1925); s. Kapitel VI.

) Journ. biol. chem. **71. 787 (1927).

	pK_1	pK_2	pK_3
Pimelinsäure	2.92	5.41	—
Pikrinsäure	0.80	—	—
Propionsäure	4.8	—	—
Salicylsäure	3.0	—	—
Salpetrige Säure	3.4	—	—
Schwefelsäure, 2. Stufe	1.5	—	—
Schweflige Säure	1.8	5.3	—
Schwefelwasserstoff	7.2	14.7	—
Sulfanilsäure	3.2	—	—
Traubensäure	3.0	—	—
Valeriansäure	4.8	—	—
Wasserstoffperoxyd	11.6	—	—
Weinsäure	3.0	4.39	—
Pyroweinsäure (s. Methyl- bernsteinsäure)			

Die Werte sind entnommen: *Clark*, „The determination of hydrogen ions“, Baltimore 1928 und *Kolthoff*, „Der Gebrauch von Farbindikatoren“, Berlin 1926. Hier auch die Angabe der Originalliteratur.

Eine Berechnung der wahren Dissoziationskonstanten ist im allgemeinen nicht möglich, weil die in der Literatur vorhandenen Angaben dazu nicht ausreichen. Die Temperaturen, für welche die Konstanten bestimmt wurden, liegen zwischen 18 und 25°. Die Zahlen dürfen deshalb nur als Näherungswerte angesehen werden.

TABELLE 16.

Basenexponenten einiger schwacher Basen.

Ammoniak	4.76
Anilin	9.33
Äthylamin	3.25
Diäthylamin	2.89
Triäthylamin	3.19
Methylamin	3.30
Dimethylamin	3.13
Trimethylamin	4.13
Pyridin	8.63

Die Werte sind dem Buche von *Clark* entnommen. Eine ausführliche Zusammenstellung der Dissoziationskonstanten heterozyklischer Basen findet man in *Kolthoff*: Gebrauch der Farbindikatoren. Berlin 1926.

Registrierung der Wasserstoffionenkonzentration im strömenden Blute.

Von R. Brinkman, Groningen.

(Mit 10 Abbildungen.)

Das Problem der p_H -Registrierung zerfällt in zwei Aufgaben:
1. die Anfertigung einer geeigneten Elektrode, welche imstande ist, sich mit kurzer Latenz proportional der p_H einzustellen und
2. die Registrierung der elektromotorischen Kraft des Elektrodenpaares.

Für die erste Aufgabe sind bis jetzt nur zwei Elektroden angewendet worden, die Mangandioxydelektrode und die Antimon-elektrode. Die Mn-Elektrode wurde für Untersuchung des strömenden Blutes von *Gesell*¹⁾ und Mitarbeitern verwendet, die Antimon-elektrode von *Brinkman* und *Buytendijk*.

Die Anforderungen, welche *Gesell* an die $Mn O_2$ -Elektrode stellen kann, sind nicht sehr hoch; es scheint, daß eine Reproduzierbarkeit nicht erzielt ist, und daß man besser die Schwankungen des p_H des Blutes verfolgen kann als seine absolute Größe. *Gesell* beschreibt die Anfertigung seiner Elektrode folgendermaßen:

Eine ideale Elektrode sollte empfindlich sein, schnell einstellen, reproduzierbar und dauerhaft sein; die Kombination ist mit der $Mn O_2$ -Elektrode schwer zu realisieren. Eine mit dünner Schicht bedeckte Elektrode ist empfindlich, aber die Schicht ist schnell verschwunden; eine dick bedeckte ist stabiler, hat aber träge Einstellung und ist weniger empfindlich. Eine Art Kompromiß wurde wie folgt erreicht: Ein Platindraht (Nr. 24) von 6 bis 8 mm Länge wird in ein Glasrohr eingeschmolzen, das herausragende Ende auf Stein poliert, mit dicker Schicht platinisiert und in der

¹⁾ *Gesell* und *Herzmann*: Amer. Journ. Physiol. **78**. 206 (1926); *Gesell* und *McGinty*: Amer. Journ. Physiol. **79**. 72 (1926); *Gesell* und *Bronk*: Amer. Journ. Physiol. **79**. 61 (1926).

Alkoholflamme rot geglüht. Diese Elektrode wird mit $+6$ Volt verbunden und für eine bis eineinhalb Minuten in angesäuerter 0.4-n-Mn SO_4 -Lösung gegen eine gleichartige Elektrode elektrolysiert: Äußerer Widerstand 650 Ohm , Elektrodendistanz 2 cm . Die Vorratslösung 2-n-Mn SO_4 wird jede Woche frisch hergestellt. Für jede Elektrode wurde neuer Platindraht verwendet. Neu angefertigte Elektroden weisen einen „alkaline drift“ auf, d. h. die elektromotorische Kraft des Systems ändert sich, als ob die Lösung alkalischer würde. Der „drift“ ist am Anfang schnell, später langsamer. Die Elektrode wurde deshalb für die Lösungen, deren p_H sie angeben sollten, eingestellt. In Phosphatpuffergemischen werden für die Einstellung 15 bis 30 Minuten benötigt, in Albuminlösung, Blutplasma oder Blut war ein langsamer „drift“ mehrere Stunden da. Die Elektroden wurden deshalb einige Stunden vorher in

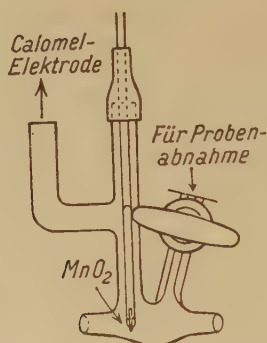


Fig. 1232.

diesen Flüssigkeiten equilibriert. Der „drift“ entsteht nach *Gesell* wahrscheinlich durch die Bildung einer dünnen Eiweißhaut auf den Elektroden.

Die Untersuchung derartig bereiteter Elektroden in verschiedenen Puffergemischen, Plasma oder Blut, zeigte, daß sie für absolute p_H -Bestimmung nicht geeignet sind; dafür sind die Differenzen in elektromotorischer Kraft in isohydrischen Lösungen zu groß. Auch ist die Beziehung p_H zur elektromotorischen Kraft für dasselbe Puffersystem nicht linear und nicht reproduzierbar.

Wenn *Gesell* und Mitarbeiter nun doch so wertvolle Ergebnisse mit Hilfe dieser Elektrode gesammelt haben, so beruht das auf der Möglichkeit reproduzierbarer Ergebnisse in qualitativer Hinsicht, unter gleichartigen Umständen. So zeigten z. B. vier gleichzeitig präparierte und in Plasma equilibrierte Elektroden ein übereinstimmendes Verhalten im strömenden Plasma verschiedener p_H innerhalb $0.03\text{ }p_H$, obwohl sie alle einen „alkaline drift“ aufwiesen.

Man braucht dann noch eine Bestimmung desselben Plasmas mit Wasserstoff- oder Chinhydronelektrode zur Standardisierung der mit der Mn O_2 -Elektrode bekommenen Werte.

Für den Gebrauch in vivo muß das Blut ungerinnbar gemacht werden; *Gesell* und Mitarbeiter verwandten bei ihren neuen Versuchen hierzu Heparin. Das Einbinden der Elektroden in den arteriellen und venösen Blutstrom geschieht nach Bedarf des Experimentes. Öfters hat man eine Glaskanüle benutzt, in der Kalomelektrodeableitung, Mn O_2 -Elektrode und Seitenrohr für Probenabnahme vereinigt sind (Fig. 1232).

Gesells Methode bedarf fortwährender Kontrolle mit Wasserstoff- oder Chinhydronelektroden, zumal die Größe der „alkaline drift“ nicht konstant ist und bei längerer Fortsetzung des Versuches meistens kleiner wird. In besonderen Fällen, z. B. bei Vergiftung mit Cyaniden, ist die Abweichung sehr groß. Weitere Angaben über den Gebrauch der Mn -Elektroden in vivo findet man in den auf S. 2085 zitierten Arbeiten.

Die Antimonelektrode.

Diese Metallelektrode ist unseres Erachtens die am besten geeignete für die p_H -Registrierung im strömenden Blute. Allerdings bestehen über die Eigenschaften dieser Elektroden noch sehr widersprechende Ansichten, wovon man sich in der unten¹⁾ angegebenen Literatur überzeugen kann.

Die allgemeinen Bedingungen, welche eine Metallelektrode zur p_H -Bestimmung erfüllen soll, sind für die Sb -Elektrode zuerst durch *Uhl* und *Kestranek* folgenderweise angegeben worden: a) Das Metall soll genügend edel sein, damit es nicht durch verdünnte Säure gelöst wird; b) das Oxyd soll in Säuren und Laugen ein sehr geringes Löslichkeitsprodukt haben; c) die Salze sollen vom Wasser stark hydrolytisch gespalten werden. Diese Bedingungen sind von Sb , $\text{Sb}_2 \text{O}_3$ und Sb -Salzen in einem großen p_H -Gebiet erfüllt. Die weitere quantitative Theorie der Elektroden ist vor allem von *Roberts* und *Fenwick* gegeben und experimentell bestätigt worden. Die Literatur über die Sb -Elektroden für p_H -Bestimmung besteht aus elf Mitteilungen, welche wir in drei Gruppen einteilen können, nach der Art der Sb -Anwendung nämlich:

1. als Stäbchen aus Sb -Metall;
2. Sb elektrolytisch abgeschieden aus Sb Fl_3 -Lösungen;
3. Sb elektrolytisch niedergeschlagen aus anderen Lösungen.

¹⁾ Siehe S. 2084.

Der Unterschied von 2 und 3 wird hauptsächlich durch die verschieden allotropen Modifikationen des Antimons verursacht.

Wir besprechen hier nur die Elektroden der dritten Gruppe, weil uns diese allein für unseren Zweck geeignet erscheint.

*Shukoff*¹⁾ und Mitarbeiter bereiteten die Elektrode folgenderweise: Ein eingeschmolzener Pt-Draht wird zunächst in einem Sublimat- oder Quecksilbernitratsbad bei 0.4 bis 1 Milliamp. fünf Sekunden bis zwei Minuten amalgamiert; bei längerer Elektrolyse bilden sich Hg-Tröpfchen. Die Elektrode wird durch leichtes Erwärmen getrocknet, dann in 25 %igem Sb Cl₃ in trockenem Aceton bei 0.6 bis 2.2 Milliamp. 20 Minuten bis 4 Stunden elektrolysiert. Es wird in dieser Weise ein Sb-Amalgam gebildet, das sehr fest auf dem Platin haftet und sich dann mit feinen Sb-Kristallen bedeckt. Es folgt dann Ausspülen der Elektrode in trockenem Aceton und dann in verdünnter heißer Sodalösung. Diese Elektrode gibt eine konstante und reproduzierbare Einstellung in Pufferlösungen. Es wird nicht gerührt und die Lösungen werden vorher nicht mit Sb₂O₃ gesättigt. Erschütterungen und Strömungen der Lösung verursachen reversible Potentialänderung; das Verhältnis p_H zur elektromotorischen Kraft ist für p_H 2.5 bis 9 linear; $E = 0.009 + 0.053 p_H$ bei 14°. Größte Abweichung 3 Millivolt; Gschwindigkeit der Einstellung 4 bis 30 Minuten.

Für biologische Zwecke ist die Elektrode noch nicht angewendet worden.

Ich beschreibe jetzt die Elektrode, wie wir sie nach längerer Untersuchung für die Registrierung im strömenden Blut und ebenso sehr für die Mikrobestimmung der Blut- p_H empfehlen können.

In einer früheren Mitteilung²⁾ haben wir die Anfertigung einer Sb-Elektrode durch Elektrolyse aus Sb Cl₃-Lösung in Äthylacetat beschrieben, bei der die abgeschiedene schwarze Sb-Schicht durch Celluloid Lack auf dem Pt festgeklebt wurde. Diese Elektrode, die sich konstant und reproduzierbar einstellt, aber durch die Strömung des Blutes ziemlich schnell die Sb-Schicht verliert, verwenden wir jetzt nicht mehr. Wir haben nun den Pt-Draht mit blankem Sb bedecken können und bekamen in dieser Weise eine Elektrode, welche sich als sehr konstant erweist, reproduzierbar und dauerhaft ist; sie stellt sich ferner schnell ein. Die Anfertigung wird in folgender Weise ausgeführt:

Ein Pt-Draht (Dicke 1 mm) wird in passender Weise in Jenaer Glas eingeschmolzen, so daß das herausragende Stück 2 mm

¹⁾ Siehe S. 2084.

²⁾ *Brinkman und Buytendijk*: Biochem. Zeitschr. **199**, 387 (1928).

beträgt. Die Pt-Oberfläche soll glatt sein. Man achte auf scharfe Kanten und Rauigkeiten. Die Bedeckung mit Sb erfolgt bei 0.1 Milliamp. Stromstärke in einer Lösung von $10\text{ g Sb Cl}_3 + 15\text{ cm}^3$ Wasser + 6 cm^3 konzentrierter HCl, Kathode ist ein Stab Antimon (*Kahlbaum*). Die Dauer der Elektrolyse variiert nach erwünschter Schichtdicke von drei bis zwölf Stunden. Nachherkurzes Eintauchen in konzentrierte HCl und Spülen unter der Wasserleitung. Darnach wird die Elektrode für eine halbe bis eine Stunde in $n/15$ -Phosphatpufferlösung von z. B. p_H 7.6 gebracht. Die abgeschiedene Sb-Schicht ist hell metallglänzend und spiegelglatt. Die Sb-Modifikation ist die explosive.

Diese Elektrode stellt schnell ein und hat in $n/15$ -Pufferlösung von p_H 7.61 bei 20° eine elektromotorische Kraft von 458 Millivolt gegen die Normalkalomelektrode. Bei längerem Verweilen in Phosphatlösung oder schon bei kurzem Kontakt mit Blut nimmt die Oberflächenoxydation noch etwas zu, wobei sich das Potential auf 454 Millivolt erniedrigt und dann sehr lange konstant bleibt. Man kann die Oxydation auch daran bemerken, daß der Metallglanz dunkler wird, im Aussehen ähnlich wie ein polierter Bleistift.

Diese Elektroden sind absolut reproduzierbar und zehn gleichzeitig angefertigte Exemplare sollen in derselben Phosphatlösung nach erfolgter Oberflächenoxydation nicht mehr als 1 bis 2 Millivolt maximale Differenz aufweisen.

Der Potentialendwert wird beim Einstellen der vorher trockenen Elektroden in ein bis drei Minuten erreicht. Ein „drift“ ist nicht da. Bei Änderung der p_H der Lösung erfolgt die Einstellung innerhalb einer halben Sekunde. Das Verhältnis p_H zur elektromotorischen Kraft ist im Gebiete p_H 3 bis 9 sehr gut linear. Der Potentialunterschied für 1 p_H ist 50 Millivolt bei 18° , also 8 Millivolt unter dem theoretischen Wert. Bei 18° ist also 1 Millivolt Potentialunterschied, verursacht durch 0.020 p_H Differenz. Bei 38° ist 1 Millivolt ungefähr 0.023 p_H .

Es sind nun folgende Eigenschaften der Elektrode besonders zu beachten:

1. Wie das auch bei vielen anderen Elektroden der Fall ist, darf bei der zu untersuchenden Lösung ein gewisser Pufferwert nicht unterschritten werden; Untersuchung von Leitungswasser ist z. B. ohne besondere Kontrolle nicht möglich; beim Blut ist die Pufferung vollkommen genügend.

2. Die Temperaturkontrolle ist wichtig. In Phosphatpuffer wird die elektromotorische Kraft gegen eine normale Kalomel-elektrode bei 1° Temperatursteigerung um nicht weniger als 2 Millivolt höher. Die Änderung der p_H der Phosphatlösung durch diese

Steigerung ist innerhalb des Messungsfehlers. Die Kalomelelektrode hatte konstante Temperatur. Im Blut ist der Temperaturkoeffizient der Sb-Elektrode wahrscheinlich etwas kleiner, aber noch nicht genau bekannt. Jedenfalls kann man bei den meisten Versuchen in vivo die Temperatur während der Versuchszeit als konstant betrachten.

3. Beim Gebrauch im Blut oder Plasma wird man bisweilen die von *Gesell* beschriebene Bildung von Eiweißhäutchen mit Beeinflussung des Potentials erwarten können. Praktisch kommt dieser Fall hier nicht in Betracht, da wir diese Erscheinung in vivo in mit Novirudin ungerinnbar gemachtem Blute nicht konstatiert haben. Auch bei der Mikrobestimmung des p_H in einem Blutropfen fehlt sie vollständig, wenn man das Blut zuerst in einer Glas-capillare gerinnen läßt und darnach die Elektrode einbringt. Die Untersuchung auf diese Komplikation gestaltet sich am einfachsten so, daß man erst die Größe des konstanten Potentialsprunges der Sb-Elektrode im Phosphatpuffergemisch feststellt, dann die elektromotorische Kraft derselben Elektrode im Blut oder Plasma bestimmt und dann die Elektrode nach gründlichem Abspritzen mit destilliertem Wasser wieder in die ursprüngliche Phosphatlösung zurückbringt, in welcher sie dann in sehr kurzer Zeit (ein bis drei Minuten) die zugehörige Spannung wieder anzeigen soll. Ist das nicht der Fall, so soll die Elektrode längere Zeit in p_H -Lösung spülen, eventuell unter vorsichtigem Abreiben der Sb-Oberfläche mit einem weichen Tuch.

4. Es gibt hauptsächlich zwei Ursachen, welche die Dauer der Funktionstüchtigkeit der Sb-Elektrode beeinflussen, nämlich das Abskilfeln kleiner Teilchen des sehr spröden Metalls und die tiefer durchgreifende Oxydation, welche schließlich bis an die Platinoberfläche reicht. Das erstere Ereignis ist immer die Folge mechanischer Einwirkung, wie Stoß oder Verbiegung. Es kann ihm also durch vorsichtige Behandlung vorgebeugt werden.

Die oxydative Vernichtung der Elektrode kann auf die Dauer nicht vermieden werden, aber eine gute Funktion ohne Neubedeckung der Elektrode läßt sich doch leicht für vier bis fünf Wochen aufrechterhalten und dann ist es eine einfache Sache, die Elektrode durch vorsichtige mechanische Entfernung der Sb-Schicht und erneute elektrolytische Bedeckung zu regenerieren.

Sehr dünn bedeckte Elektroden haben eine kürzere Lebensdauer, aber es besteht nur in Ausnahmefällen ein Grund für so kurz dauernde Elektrolyse.

Wie schon oben bemerkt wurde, verläuft die Oxydation also in der Weise, daß unmittelbar nach der Elektrolyse eine Ober-

flächenoxydation eintritt, welche in Phosphatlösung mehrere Stunden dauert, jedoch im Blute in einigen Minuten vor sich geht. Das Elektrodenpotential wird hierdurch um ungefähr 4 Millivolt kleiner und bleibt dann sehr lange konstant, wenn man die Elektrode nach der Messung aus der Lösung nimmt, mit Fließpapier vorsichtig absaugt und trocken aufbewahrt.

Nur bei längerem Gebrauch in Lösungen, welche saurer als p_H 7 sind, geht die Oxydation schneller vor sich. Das kommt jedoch bei Blutbestimmung nicht in Betracht.

Das Auftreten einer zu weitgehenden Oxydation macht sich durch eine zu kleine elektromotorische Kraft in der Phosphatlösung bemerkbar. Wenn also die Spannung in p_H 7.61 bei 20° um einige Millivolt kleiner als 454 Millivolt gegen die normale Kalomel-elektrode ist, soll die Elektrode neu bedeckt werden. Gewöhnlich ist dann auch die Spannung nicht mehr konstant, sondern allmählich zurückgehend.

Man achte aber immer genau noch auf andere Fehlerquellen, welche ein Versagen der Sb-Elektrode vortäuschen können. Als solche kommen in Betracht: Diffusionspotentiale der Flüssigkeitsbrücken, Temperaturinkonstanz, Membranpotentialänderung, gröbere Änderungen in der Konzentration anderer Ionen, wie die H' , Gerinnungserscheinungen usw.

Nach meiner Erfahrung kommen auch bei Benutzung von Glasschliffen, welche mit gesättigter KCl-Lösung benetzt sind, und zumal bei Verwendung von porösen, mit KCl getränkten Platten öfters beträchtliche Potentialsprünge vor. Auch Glasröhrchen oder dünne Gummischläuche, mit gesättigtem KCl-Agar gefüllt, können auf die Dauer bei leichtem Eintrocknen oder längerem Verweilen in anderen Lösungen derartige Potentiale aufweisen. Wir vermeiden deshalb alle Arten von Verbindungsbrücken soviel wie nur möglich und kontrollieren sie fortwährend. Ein bequemes Mittel zur Kontrolle ist die Drehung der Brücke um 180° , wodurch ein eventueller Potentialsprung in entgegengesetzter Richtung wirkt. Man hält sich am besten eine Anzahl KCl-Verbindungen in KCl-Lösung vorrätig. Sehr bequem sind Stücke Ventilschlauch gefüllt mit gesättigter KCl-Lösung und verschlossen durch KCl-Agarglasröhrchen. Zu beachten ist, daß die Öffnungen der KCl-Agarröhrchen sowohl bei der Kalomelelektrode, wie bei Verbindungsschläuchen nach oben weisen, damit die schwere KCl-Lösung nicht in die zu untersuchende Lösung fließt.

5. Wie das z. B. auch von der Ag Cl-Elektrode bekannt ist¹⁾, wird auch bei der Sb-Elektrode das Potential etwas von der Strömung der Flüssigkeit beeinflusst. Das äußert sich bei Untersuchung

¹⁾ Hill und Brown: Journ. physiol. **54**. 109 (1920—1921).

stillstehender Flüssigkeit darin, daß das Potential gegen die Kalomelelektrode bei leichten Verschiebungen oder Erschütterungen reversibel etwas höher wird (um 1 bis 3 Millivolt). Der Einfluß ist am stärksten beim Übergang von unbeweglicher in leicht bewegte

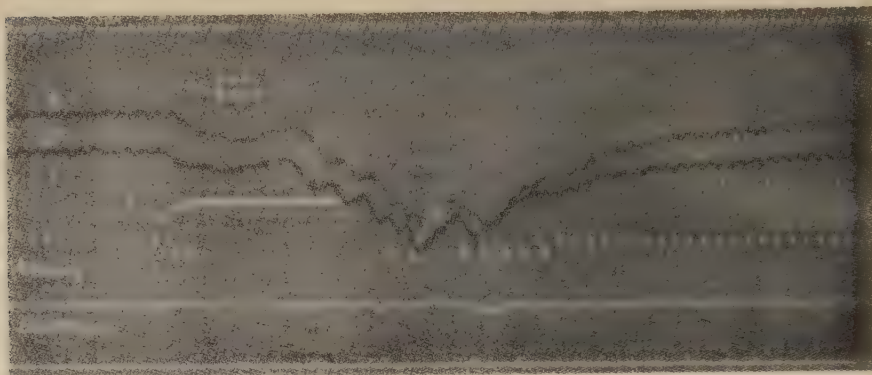


Fig. 1233. Doppelregistrierung der p_H des Carotisblutes; 2 Sb-Elektroden A und B im Carotisschlauch; 2 Registriersysteme. Einfluß kurzer CO_2 -Gabe auf Atmung und arterielle Blutreaktion bei leichter Narkose.

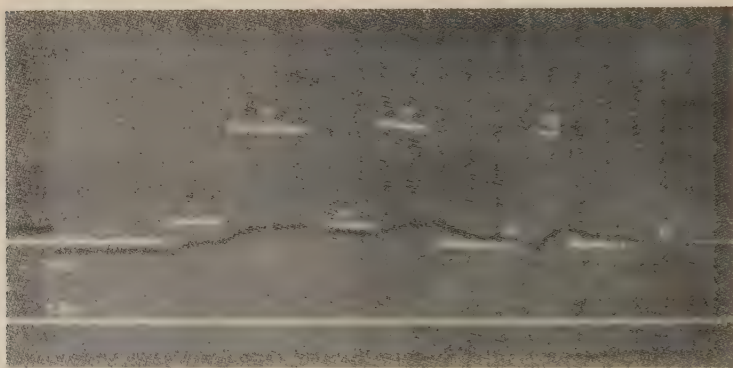


Fig. 1234. Einfluß einer Änderung der linearen Strömungsgeschwindigkeit einer Phosphatpufferlösung von 0 auf 3, auf 15, auf 2.5, auf 15, auf 0, auf 15, auf 0 cm per Sekunde.

Weißer Linie Strömungsgeschwindigkeit; schwarze Kurve EMK. der Elektrode.
1 M.V. = 1 m.Volt.

Lösung. Übergänge von langsamer in schnelle Bewegung sind fast nicht bemerkbar, wenn die Änderung nicht zu schroff eintritt.

Bei der p_H -Registrierung des Blutes zeigt sich der Bewegungseinfluß im Auftreten von kleinen Beschleunigungszacken, wie das z. B. in der Kurve (Fig. 1233) ersichtlich ist.

Größere aber allmählich einsetzende Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit haben einen Einfluß von nicht mehr als ein bis zwei Millivolt, sind aber öfters vollkommen unbemerkt. Die Angabe von *Steinhausen* und *Gollwitzer Meyer*¹⁾, daß die Strömungspotentiale sehr viel größer sein sollen, beruht auf der Anwendung von Sb-Elektroden, welche durch Schmelzen und Ausziehen im Glasrohr dargestellt sind. Diese Elektroden wurden von uns nur in der ersten Zeit unserer Versuche benutzt. Wir verwenden sie schon seit zwei Jahren nicht mehr, weil sie nicht konstant reproduzierbar sind. Man kann auch in dieser Form Elektroden anfertigen, welche brauchbar sind, bekommt aber öfters solche,

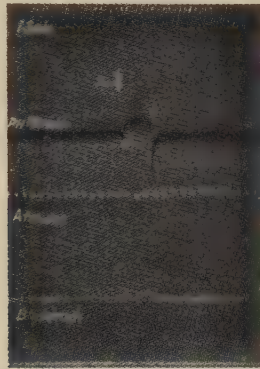


Fig. 1235. Registrierung der p_H in Carotis; bei „a“ komplette Abklemmung der Arterie; bei „b“ wird der Blutstrom wieder freigegeben.

welche eine starke Stromempfindlichkeit besitzen. Die hierfür verantwortlichen Umstände sind nicht bekannt.

Der Einfluß der Blutströmungsgeschwindigkeit auf die Sb-Elektroden zeigt sich am besten in den Kurven (Fig. 1234 und 1235).

6. Eine wichtige komplizierende Eigenschaft der Sb-Elektroden, welche wir erst später aufgedeckt haben, ist ihre Empfindlichkeit gegen die freie Sauerstoffspannung der zu untersuchenden Lösung. Obwohl die Elektrodeneinstellung nicht durch oxydo-reduzierende Systeme beeinflußt wird, ist die elektromotorische Kraft gegen eine Kalomelelektrode in isohydrischen Phosphatlösungen, welche evakuiert oder welche mit Sauerstoff gesättigt sind bei Zimmertemperatur um 22 Millivolt verschieden.

Der Einfluß ist im Blute in derselben Weise anwesend und scheint linear proportional der freien Sauerstoffspannung zu sein.

Bei 0° ist dieser Einfluß sehr klein, für einen Spannungsunterschied von 700 mm Hg nicht mehr als 2 Millivolt.

¹⁾ *Steinhausen* und *Gollwitzer-Meyer*: *Pflügers Arch.* **220**. 551 (1929).

Bei der Registrierung des p_H hat man also darauf zu achten, daß die O_2 -Spannung des Blutes konstant ist oder daß eine Korrektur für eventuelle Änderung angebracht wird.

Literatur über die Antimonelektrode.

- Uhl und Kestranek: Monatsh. **44**. 29 (1923).
 Kolthoff und Hartong: Rec. d. Trav. Chim. Pays-Bas. **44**. 113 (1923).
 Wilbauer und Slew: Chem. Lisly. **20**. 392 (1926).
 Schumann: Journ. Amer. Chem. Soc. **46**. 52 (1924).
 Roberts und Frenwick: Journ. Amer. Chem. Soc. **50**. 2143 (1928).
 Vlès und Velling: Arch. Phys. Biol. **6**. 38, 92 (1928).
 Shukoff und Awsejewitch: Zeitschr. f. Elektrochem. **35**. 349 (1929).
 — und Gortikoff: Zeitschr. f. Elektrochem. **35**. 853 (1929).
 Francke und Willamon: Journ. Ind. a. Eng. Chem. **20**. 86 (1928).
 Cohen und Strengers: Zeitschr. f. physik. Chem. **52**. 131 (1904).
 Brinkman und Buytendijk: Biochem. Zeitschr. **199**. 387 (1928).

* * *

Bei der zweiten Aufgabe, die Registrierung der elektromotorischen Kraft der Sb-Elektroden, muß man die Polarisierung durch Stromschließung vermeiden. Das kann geschehen durch: a) fortwährende schnelle Kompensation oder b) Benutzung eines Elektrometers, wobei die Konstruktion einer einfachen Röhrenvoltmeterschaltung am bequemsten ist.

Die fortwährende manuelle Kompensation ist einfach aber weniger genau; Gesell und Mitarbeiter machen es folgendermaßen: Das Nullinstrument des Potentiometers wird stets auf Null gehalten durch entsprechende Kompensation des Potentials; die zu diesem Zweck vom Beobachter vorgenommene Drehung des Potentiometerknopfes wird auf einen Hebel übertragen, der die einzelnen Punkte auf einem berußten Streifen markiert und so ein fortlaufendes Bild des kompensierten Potentials wiedergibt. Wir selbst haben diese Methode niemals verwendet. Fig. 1236 bis 1238 zeigt, was in dieser Weise zu erreichen ist.

Sehr geeignet ist die Benutzung eines Röhrenvoltmeters, dessen Prinzip und Konstruktion in diesem Handbuch von Scheminsky¹⁾ dargestellt ist; für neuere Literatur vgl. man noch bei Clark²⁾.

Die größte Schwierigkeit bei der Benutzung von Röhrenvoltmetern für eine Registrierung, welche etwas länger dauert, ist die Konstanterhaltung des kompensierten Anodenstromes.

¹⁾ Scheminsky: Dieses Handbuch. Abt. III A, H. 6, S. 1100.

²⁾ Clark: The determination of hydrogen ions. Baltimore 3. edition. **328**. 433 (1928).

Fig. 1236 bis 1238. Veränderungen in der Wasserstoffionenkonzentration des arteriellen und venösen Blutes und der Cerebrospinalflüssigkeit, erzeugt durch Zufuhr von Kohlensäure, Natriumbicarbonat und Natriumcarbonat.

(Gesell: Amer. Journ. Physiol. **78**. 621 und 622, Abb. 10, 12 und 11 [1927]).

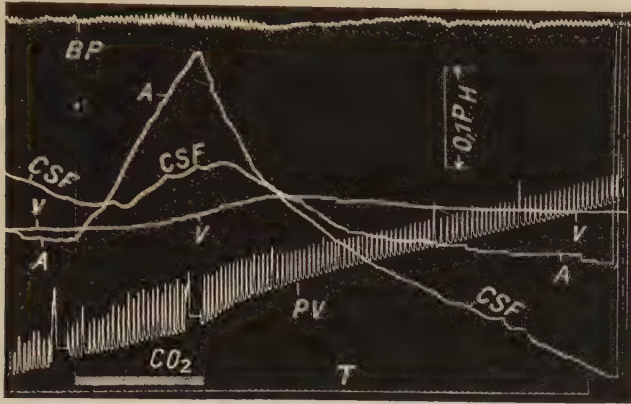


Fig. 1236.

Das ist notwendig, damit das im Anodenkreise stehende Galvanometer keinen Strom oder Stromänderung anzeigt, wenn sich nicht das Gitterpotential ändert. Anodenbatterien mit sehr großer

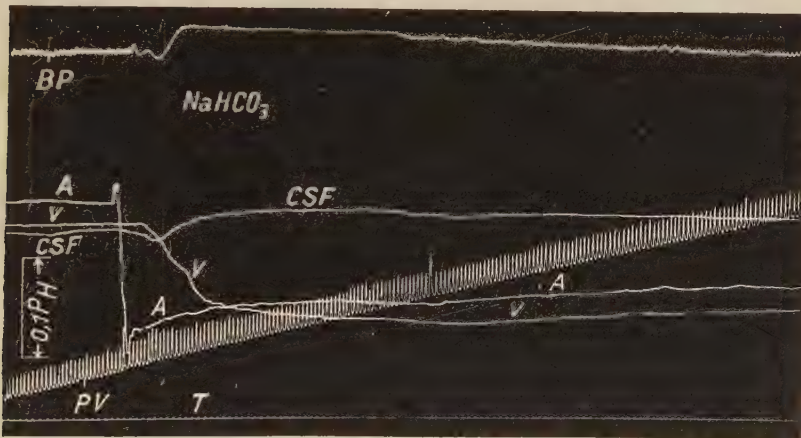


Fig. 1237.

Kapazität sind dann erforderlich, am besten gefallen uns die Trockenbatterien „Columbia“ der Firma National Carbon Co., New York.

Die Benutzung von Netzanschlußgeräten für den Anodenstrom ist nicht möglich ohne besondere Kontrolle der Netzspannung auf Schwankungen, Kollektorschwingungen usw.

Sehr gut gefallen hat uns aber die neuerlich angegebene Verwendung einer Neonglimmröhre zur Spannungsstabilisierung. Ihre Anwendung ist ersichtlich aus Fig. 1239 und beruht auf der Eigenschaft der Glimmröhren, daß der Widerstand oberhalb der Zündspannung sehr schnell kleiner wird. Wir verdanken den Hinweis auf diese Möglichkeit einem Artikel von Herrn *Ir. Smits* im Holländischen Radio Express, Januar 1930, aus dem Radiolaboratorium Delft, Technische Hochschule.

Ich empfehle aber für definitive Beseitigung dieser und anderer Fehlerquellen die *Wheatstonesche* Brückenschaltung, wie sie von *Stadie*¹⁾ für die Messung der elektromotorischen Kraft von Glas-

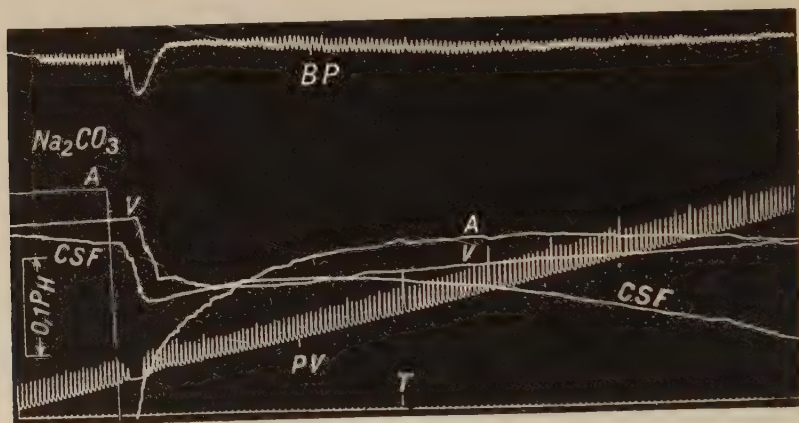


Fig. 1238.

elektroden angegeben worden ist. Das Schema der vollständigen Schaltung ist aus Fig. 1240 ersichtlich.

Die vier Widerstände der Brücke sind hier die zwei äußeren Widerstände der Anodenströme (R_1 , R_2). Die zwei inneren Widerstände werden von zwei gleichartigen Triodenröhren²⁾ (R_3 und R_4) gebildet. Wenn also die Bedingung $R_1 : R_2 = R_3 : R_4$ erfüllt ist, ist das zwischengeschaltete Galvanometer stromlos; wenn aber eine zu messende elektromotorische Kraft zwischen das Gitter der einen Röhre und den Heizstrom geschaltet wird, ist das Gleichgewicht gestört. Es gibt dann das Galvanometer für kleinere Spannungen eine Deflektion, welche proportional der Gitterspannung ist. Eine Potentiometerspannung, in Serie mit der zu messenden Spannung geschaltet, ermöglicht genaue Kompensation und quantitative Bestimmung, wobei die Röhre als Null-Instrument fungiert. Die für länger dauernde Registrierung not-

¹⁾ *Stadie*: Journ. biol. Chem. **83**, 477 (1929).

²⁾ Wir verwenden dafür ausschließlich Philips A 415.

wendige Konstanz des Anodenstromes und die Kompensierung sind hier automatisch gegeben.

Zur Erläuterung des beigegebenen Schemas (Fig. 1240) dient folgendes:

Man hat drei parallel geschaltete Stromkreise: die Heizstromkreise, die Anodenkreise und die Gitterkreise. Die Heizstromkreise gehen von der 4-Volt-Akkumulatoranschließung $+11$ über die Lampenfußanschlüssen $10^+ 10^- 10^- 10^-$ zurück nach -11 .

Der erste Anodenstromkreis geht von der Anschließung für die Anodenspannung I durch einen festen Widerstand von 2000 Ohm 2 den variablen Widerstand 4 (größere Regulierung, 400 Ohm) und

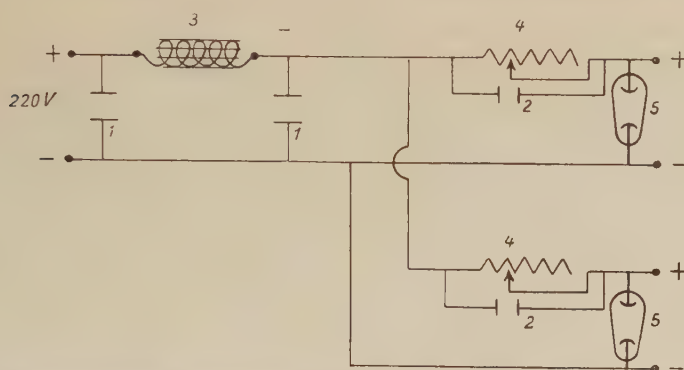


Fig. 1239. Anodenspannungsapparat für 220 Volt Netzanschluß mit Spannungsstabilisierung, für 2×120 Volt Anodenspannung.

1 = Kondensator 4 Mikrofara, 2 = Kondensator 2 Mikrofara; 3 = Drosselspule 50 Henry; 4 = variable Widerstände 100.000 Ohm; 5 = Philips Neon-Glimmröhre Nr. 369, Zündspannung 180 Volt.

Braucht man nur eine Anodenspannung, so wird eine der Neonröhren aus dem Messerkontakt ausgenommen. Man achte darauf, daß die Glimmröhre nicht die volle Netzspannung bekommt und nicht warm wird.

5 (feinere Regulierung) zur Anodenplatte 6 der ersten Röhre und von hier durch den Heizdrahtkreis zur Anodenbatterie.

Der zweite Anodenstromkreis geht ebenfalls vom $+$ -Anodenbatterieanschluß durch einen festen 2000-Ohm-Widerstand 3 zur Platte $6'$ der zweiten Röhre.

Zwischen beiden Platten steht das Westongalvanometer 7^a (Katalog 1925, Modell 375, Skalenteil = 22 Mikroamp.) oder ein anderes Galvanometer mit entsprechender Empfindlichkeit, und zwar kann durch den Schalter 9 das Galvanometer 7^a oder ein anderes Galvanometer (Schleifengalvanometer, Saitengalvanometer zur optischen Registrierung) an die Anschlüsse 7^b zwischen die Anodenplatten eingeschaltet werden.

Der Anschlußstecker 7° ermöglicht noch eine direkte Benutzung des Potentiometers ohne Röhren, wenn 7° direkt mit Gitter- und Heizdraht eines Lampenfußes verbunden wird.

Der 200-Ohm-Widerstand 8, welcher parallel zum Galvanometer geschaltet ist, dient als Shunt für Galvanometerschutz oder Einstellung der Empfindlichkeit.

Der Gitterkreis der ersten Röhre geht vom Anschluß im Lampenfuß 12 zum Schalter 13, durch welchen das Gitter direkt

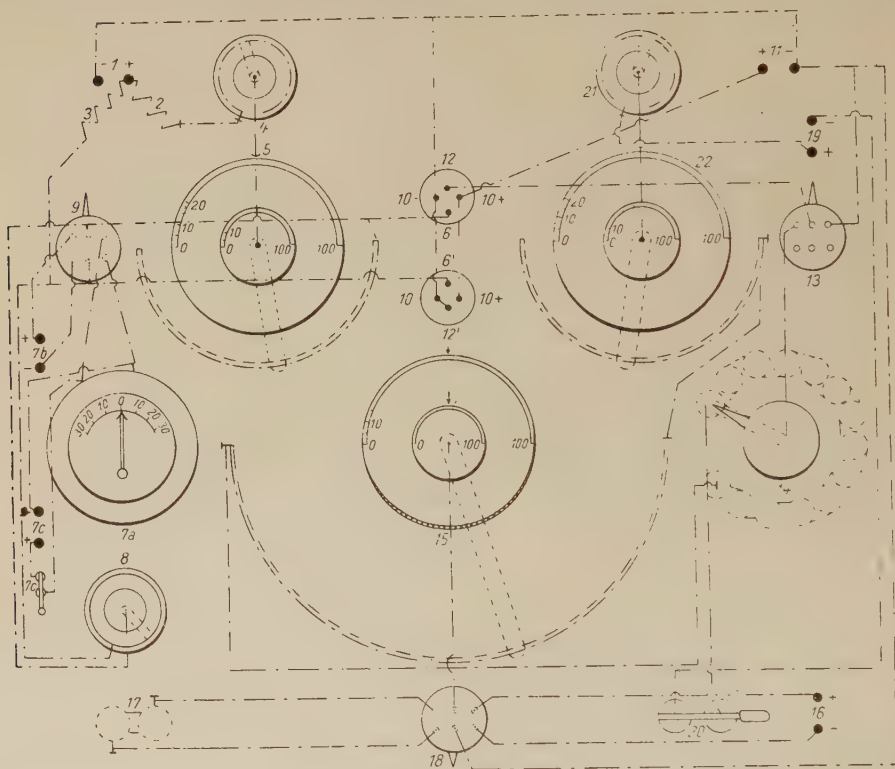


Fig. 1240.

mit — 11 kurzgeschlossen werden kann oder zunächst durch den Potentiometer 14 (Hundertzahlen) und 15 (Einheiten) in Serie mit der zu messenden Spannung 16 über Schalter 18 zum — 11. Der Schalter 18 ermöglicht noch das Einsetzen des Anschlusses 17 für ein Normalelement.

Der Hilfsstrom für das Potentiometer geht vom Anschluß für einen 2-Volt-Akkumulator 19 durch den Stromschlüssel 20, durch die Potentiometerkreise 14, 15 zum Hilfswiderstand 22 (Feinregulierung) und 21 (200 Ohm, gröbere Regulierung) und zurück zu 19.

Wenn es im Kreise der zu messenden Spannung außerordentlich hohe Widerstände gibt, soll das Gitter eine negative Vorspannung haben zur Vermeidung von Gitterströmen. Das läßt sich in einfacher Weise erreichen, indem man den Kurzschluß des einen Gitters (12') öffnet und dieses Gitter in solcher Weise mit der Kathode des Heizstromanschlusses (11—) verbindet, daß beide Gitterkathodeverbindungen kurz vor der Kathode eine gemeinsame Strecke haben, in welche dann ein 2-Volt-Akkumulator mit der +-Seite an die Heizstromkathode eingeschaltet wird.

Sehr geeignet für Messung elektromotorischer Kräfte über Widerstände bis 50 Megohm sind die Philips A 141 (oder 441) Doppelgitterrohren, wenn man den Gitterfuß im Sockel löst und

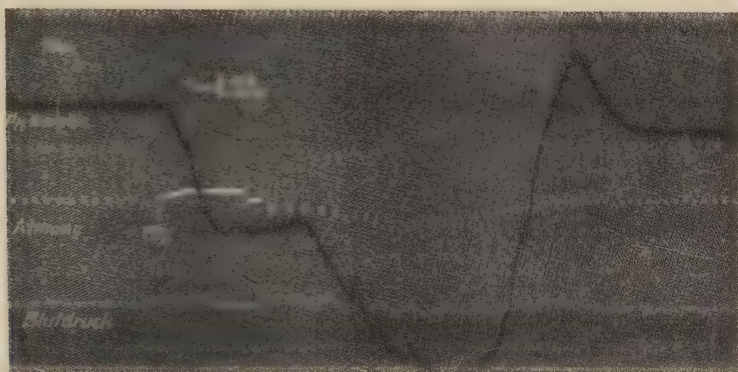


Fig. 1241. Einfluß kurzer CO_2 -Gabe auf die Trachealkanüle bei leichter Narkose.

mit hochschmelzendem Paraffin isoliert. Diese Röhren brauchen nur 6 bis 8 Volt Anodenspannung und die Empfindlichkeit ist noch genügend groß.

Die Technik der Potentialableitung aus dem strömenden Blute gestaltet sich je nach der vorliegenden Aufgabe. Im allgemeinen soll die Gerinnbarkeit des Blutes mit Heparin oder Novirudin weitgehend aufgehoben sein. Wir haben bis jetzt ausschließlich das Novirudin der Chemischen Fabrik „Norgine“, Dr. Viktor Stein, Prag-Aussig, und zwar mit gutem Erfolg benutzt bei einer Dosierung von 50 mg pro Kilogramm Körpergewicht intravenös.

Für die Untersuchung des Karotisblutes ist unseres Erachtens die bequemste Methode das Einbinden einer peripheren und zentralen Glaskanüle und die luftfreie Verbindung der Kanülen durch ein Stück Ventilschlauch von ungefähr 15 cm Länge. In die Wand des Schlauches wird mit scharfer Nadel ein Loch gestochen, und durch dieses die oben beschriebene Antimonelektrode ein-

geführt, so daß das Antimon vom Blute umspült wird. Für die zweite Elektrode kann man irgendwo subcutan am Halse mit Kalomel- oder Ag-Ag Cl-Elektrode ableiten. In den Ventilschlauch kann man eventuell noch ein kleines T-Stück einsetzen zur Blutdruckregistrierung, Probeentnahme usw. Das so angefertigte Präparat kann einen ganzen Tag für Registrierung benutzt werden, wenn man die notwendigen Maßnahmen gegen Austrocknung, Abkühlung usw. trifft. Potentialdrift ist völlig abwesend. Fig. 1233 und 1241 geben Versuchsbeispiele.

Für die Jugularvene geht man am besten so vor, daß die Elektrode in einen kleinen Seitenast eingebunden wird, so daß das Antimonende in den Jugularisblutstrom hineinragt. Man hat hier natürlich jede Abknickung zu vermeiden.

Vor und nach dem Versuch ist die Elektrode herauszunehmen und in Phosphatpufferlösung konstanter Temperatur auf richtige Einstellung zu prüfen.

Die Bestimmung von Gas- und Dampfdrucken.

Von **Hans Fischer** und **Otto Rebmann**, Berlin-Dahlem.

(Mit 57 Abbildungen.)

I. Einleitung.

Physikalisch-chemische Untersuchungen haben bei biologischen Arbeiten in den letzten Jahrzehnten in zunehmendem Maße Eingang gefunden und gehören heute zum notwendigen Rüstzeug des biologischen Forschers. Im besonderen gilt dies auch für Gas- und Dampfdruckbestimmungen, denn der Wert solcher Untersuchungen für die Lösung der Frage nach dem Verlauf biologischen Geschehens ist heute allgemein anerkannt. Der Einfluß von Druckänderungen im umgebenden Medium, z. B. der Luft, und der Schwankungen im Wasserdampfpartialdruck, d. h. der Feuchtigkeit, auf den Ablauf biologischer Reaktionen, um nur ein Beispiel zu nennen, ist von grundlegender Bedeutung. Mit der zunehmenden Erkenntnis von der Wichtigkeit genauer Gas- und Dampfdruckwerte geht das Bedürfnis nach exakten Bestimmungsmethoden Hand in Hand, denn die in den gebräuchlichen Tabellenwerken (*Landolt-Börnstein*: Physikalisch-chemische Tabellen, *Tabulae biologicae* u. a.) enthaltenen Zahlen werden teils nicht ausreichen, um auf alle Fragen eine ausreichende Antwort zu geben, teils werden die Werte, die mit den bisher allgemein üblichen Methoden gewonnen wurden, den erhöhten Ansprüchen nicht mehr genügen. In der vorliegenden Zusammenstellung der Methoden zur Gas- und Dampfdruckbestimmung ist es das Bestreben gewesen, tunlichst nur Apparaturen und Methoden näher zu beschreiben, die die Möglichkeit einer allgemeinen Anwendung auch in biologischen Laboratorien in sich schließen und dem biologischen Forscher die Grundlagen geben, um eine derartige Bestimmung mit der erforderlichen Genauigkeit ausführen zu können. Daß insbesondere bei den Dampfdruckbestimmungen Abänderungen im Einzelfalle notwendig sein und sich als praktisch erweisen werden, ist von vornherein klar gewesen, da bisher die Untersuchung von Dampfdrucken meist dem Physiker oder Chemiker zufiel und infolge-

dessen die gebräuchlichen Methoden auf seine Anforderungen zugeschnitten sind.

Um den gesamten bearbeiteten Komplex befriedigend zu erfassen, ist folgende Einteilung in Methoden gewählt worden:

1. Messung des Luftdruckes,
2. Messung von Gasdrucken unterhalb und oberhalb einer Atmosphäre,
3. Druckmessung in strömenden Gasen und
4. Dampfdruckbestimmung.

II. Die Bestimmung von Gasdrucken.

1. Allgemeines (Druckmaß, Druckmesser, Druckablesung).

Als Druckmaß dient gewöhnlich die Atmosphäre (Atm.), d. h. das Gewicht einer Quecksilbersäule von 760 mm Länge bei 0° C in Meereshöhe. Weiter sind noch folgende Druckmaße im Gebrauch: im technischen Maßsystem $1 \text{ kg/cm}^2 = 0.96786 \text{ Atm.}$ und im absoluten Maßsystem $1 \text{ bar} = (\text{dyn/cm}^2)$ und 1 megabar = $= 10^6 \text{ bar} = 0.98703 \text{ Atm.}$ Die absoluten Maße kommen für die praktische Benutzung aber nur selten zur Anwendung und sind vornehmlich physikalischen Berechnungen vorbehalten. Drucke unterhalb 1 Atm. werden im allgemeinen nicht als Bruchteile einer Atmosphäre, sondern in Millimetern Quecksilbersäule angegeben.

Die zur Druckmessung benutzten Apparate werden *Manometer* genannt. Werden sie im besonderen zur Bestimmung des Luftdruckes verwendet, so heißen sie *Barometer*, und dienen sie zur Messung kleiner Drucke, so führen sie außerdem die Bezeichnung *Vakuummeter*.

Die einfachste und gebräuchlichste Methode zur Bestimmung eines Gas- oder Luftdruckes ist die Messung der Höhe einer Flüssigkeitssäule, die dem Gasdruck das Gleichgewicht hält, d. h. die Messung des hydrostatischen Gegendruckes. Als Meßflüssigkeit wird in den meisten Fällen Quecksilber benutzt. Über die Verwendung und Auswahl anderer geeigneter Flüssigkeiten zur Manometerfüllung wird weiter hinten noch gesprochen werden. Neben der Bestimmung des hydrostatischen Druckes kommen nur noch wenige andere Prinzipien in Frage, auf die in den einzelnen Abschnitten näher eingegangen werden soll.

Das Ablesen der Höhe der Flüssigkeitssäule geschieht am einfachsten derart, daß man mit dem Auge oder einer Lupe auf einen hinter der Säule befindlichen Maßstab projiziert. Zur Vermeidung des Parallaxenfehlers bei der Ablesung benutzt man zweckmäßigerweise Skalen auf Spiegelglas und

achtet darauf, daß bei der Ablesung das Spiegelbild des Auges mit der Quecksilberkuppe zusammenfällt. Sehr gern werden auch Manometerrohre verwendet, die einen direkt aufgeätzten, mit Mennige oder Zinnober angefärbten Maßstab haben. Für genauere Messungen wird im allgemeinen das Kathetometer zur Ablesung der Höhen von Flüssigkeitssäulen benutzt. Bei diesem Instrument wird ein horizontal aufgesetztes Fernrohr auf einer vertikalen Achse verschoben, auf die Flüssigkeitsmenisken eingestellt und die jeweilige Stellung des Fernrohres auf einem neben der Achse befindlichen Maßstab abgelesen. Es ist aber bei Benutzung des Kathetometers Vorsicht empfohlen, da durch die große Ent-

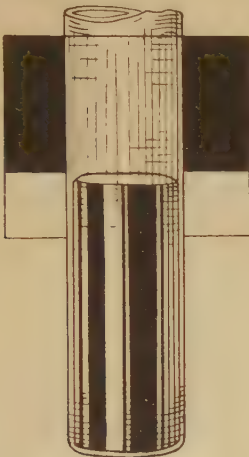


Fig. 1242.



Fig. 1243.

fernung zwischen Objekt und Maßstab der Fehler durch die Parallaxe großen Einfluß gewinnen kann.

Abgelesen wird bei Flüssigkeitssäulen stets die horizontale Tangente des Meniskus, bei Quecksilber also der obere, bei den übrigen Flüssigkeiten der untere Rand. Da durch die Spiegelung die Quecksilberkuppe oft schwer zu erkennen ist, empfiehlt sich zur Ablesung die Benutzung eines schwarz-weißen Hintergrundes (Fig. 1242). Für durchsichtige Flüssigkeiten ist auch die Anwendung eines gestreiften Hintergrundes nach Fig. 1243 praktisch, da infolge der Linsenwirkung der zylindrischen Manometerrohre eine Distanzveränderung der vertikalen Streifen am Meniskus eintritt. Auf besondere Methoden zur genauen Einstellung auf die Spitze der Quecksilberkuppe wird noch später bei Beschreibung von einzelnen Spezialmanometern zurückzukommen sein.

Für exaktere Messungen ist bei der Feststellung der Länge noch die gekrümmte Oberfläche infolge des Kapillardruckes zu

berücksichtigen. Diese läßt eine bis zur Kuppentangente gemessene Flüssigkeitssäule bei Quecksilber zu hoch, bei den anderen Flüssigkeiten zu niedrig erscheinen. Diese Korrektur verringert sich mit zunehmender Rohrweite, weshalb man bei Barometern und besseren Manometern diese nicht unter 10 mm wählt. Außerdem ist die Höhe des Meniskus von Verunreinigungen im Quecksilber stark abhängig. Die folgende Tabelle¹⁾ stellt die Kapillardepression des Quecksilbers in ihrer Abhängigkeit vom Rohrdurchmesser und der Höhe des Meniskus dar. Zur Vermeidung dieser Korrektur verwendet man bei doppelschenkeligen Manometern meist Rohre von demselben Querschnitt.

TABELLE 1.

Kapillardepression des Quecksilbers nach
Schleiermacher-Delcros.

Nach *R. Süring*: Bericht über die Tätigkeit des Kgl. Preußischen Meteorologischen Institutes im Jahre 1916, S. 35.

Die Zahlen geben an, um wieviel die Mitte des Quecksilbermeniskus durch Kapillardruck der Oberflächenspannung erniedrigt wird.

Rohrdurch- messer in Millimeter	Höhe des Meniskus in Millimetern								
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
7	0.17	0.34	0.49	0.64	0.76	0.87	0.96	1.04	—
8	0.12	0.24	0.35	0.46	0.56	0.64	0.71	0.77	0.82
9	0.09	0.18	0.26	0.34	0.41	0.47	0.53	0.58	0.62
10	0.07	0.13	0.19	0.25	0.30	0.35	0.40	0.44	0.47
11	0.05	0.10	0.14	0.19	0.23	0.27	0.30	0.33	0.36
12	0.04	0.07	0.11	0.14	0.18	0.20	0.23	0.25	0.27
13	0.03	0.06	0.09	0.11	0.14	0.16	0.18	0.20	0.21
14	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.15	0.16

2. Die Bestimmung des Luftdruckes.

a) Quecksilberbarometer.

Zur Bestimmung des Luftdruckes werden vorzugsweise Quecksilberbarometer benutzt. Nach der Art der Ausführung unterscheidet man drei Arten dieser Barometer: Gefäßbarometer, Heberbarometer und Gefäßheberbarometer. Bei den Gefäßbarometern fällt der Nullpunkt der Ableseskala mit dem Quecksilber-

¹⁾ Aus *Landolt-Börnstein*: Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl., S. 72.

spiegel im Gefäß zusammen, und es ist zur Messung des Barometerstandes nur die Einstellung eines Nonius auf die obere Quecksilberkuppe notwendig. Die Heberbarometer haben ihren Namen von ihrer heberförmigen Gestalt. Bei ihnen muß zur Feststellung des Barometerdruckes die Differenz einer oberen und unteren Quecksilberkuppe abgelesen werden. Die Gefäßheberbarometer endlich sind eine Vereinigung beider Typen und gestatten durch eine am Boden des Gefäßes befindliche Schraube das gleichzeitige Anheben beider Schenkel des Barometers. Da Barometer aller Typen bereits bei den meteorologischen Meßmethoden (Abschnitt: Luftdruck) in Abt. II, S. 510 ff. dieses Handbuches eingehender behandelt worden sind, sei an dieser Stelle nur darauf verwiesen und lediglich ein Normalbarometer beschrieben, das sich infolge der Genauigkeit der erhaltenen Werte zur Benutzung auch in biologischen Laboratorien eignet und zugleich das exakteste der augenblicklich hergestellten Barometer darstellt.

Bei dem in der Fig. 1244 *a* wiedergegebenen Barometer¹⁾ wird das Anheben der Quecksilbersäulen in beiden Barometerschenkeln, das für eine gleichwertige Wölbung beider Menisken sorgt, durch ein Handrad bewerkstelligt, das einen als Gefäß dienenden Ledersack zusammendrückt. Die Feineinstellung des unteren Meniskus auf das untere Visier erfolgt mit Hilfe der Schraube *E*. Der obere Nonius *No* ist an einem Schlitten befestigt, der das Skalenrohr des Barometers vollständig umfaßt. Mit *K* wird der Nonienschieber am Skalenrohr festgeklemmt und durch die Feinstellschraube *F* die Ablesekante genau auf den Meniskus eingestellt. Am Nonienschieber ist außerdem noch links ein drehbarer Arm *Mo* angebracht, der am rechten äußeren Ende ein gabelförmiges Plättchen trägt, dessen obere Kante genau mit der Ablesekante des Nonius zusammenfällt. Nach Feststellung der Höhe der Quecksilberkuppe geht man mit dem Nonienschieber so weit nach unten, daß die obere Kante des Plättchens sich mit dem Rand der Quecksilberkuppe deckt. Der abgelesene Höhenunterschied ist dann die Höhe des Meniskus. Auch am unteren Meniskus kann mit Hilfe des besonders angebrachten Nonius *Nu*₁ die Höhe des Meniskus genau festgestellt werden. Am Barometer befestigte Libellen *L* gewährleisten die senkrechte Lage des Barometers und die parallele Verschiebung der Nonienschieber. Da die Bestimmung des Barometerstandes an verschiedenen Stellen der Skala erfolgen kann und durch die sorgfältige Ausführung aller Maßstäbe eine hohe Meßgenauigkeit garantiert ist, so erspart dieses Instrument das sonst lästige Vergleichen des Laboratoriumsbarometers mit einem Normalinstrument in weitgehendem Maße.

1) Hersteller: Firma *R. Fuess*, Berlin-Steglitz.

Der abgelesene Barometerstand unterliegt noch Korrekturen für die Temperatúrausdehnung des Quecksilbers, die Reduktion des Luftdruckes auf den Meeresspiegel und die Schwere, die von

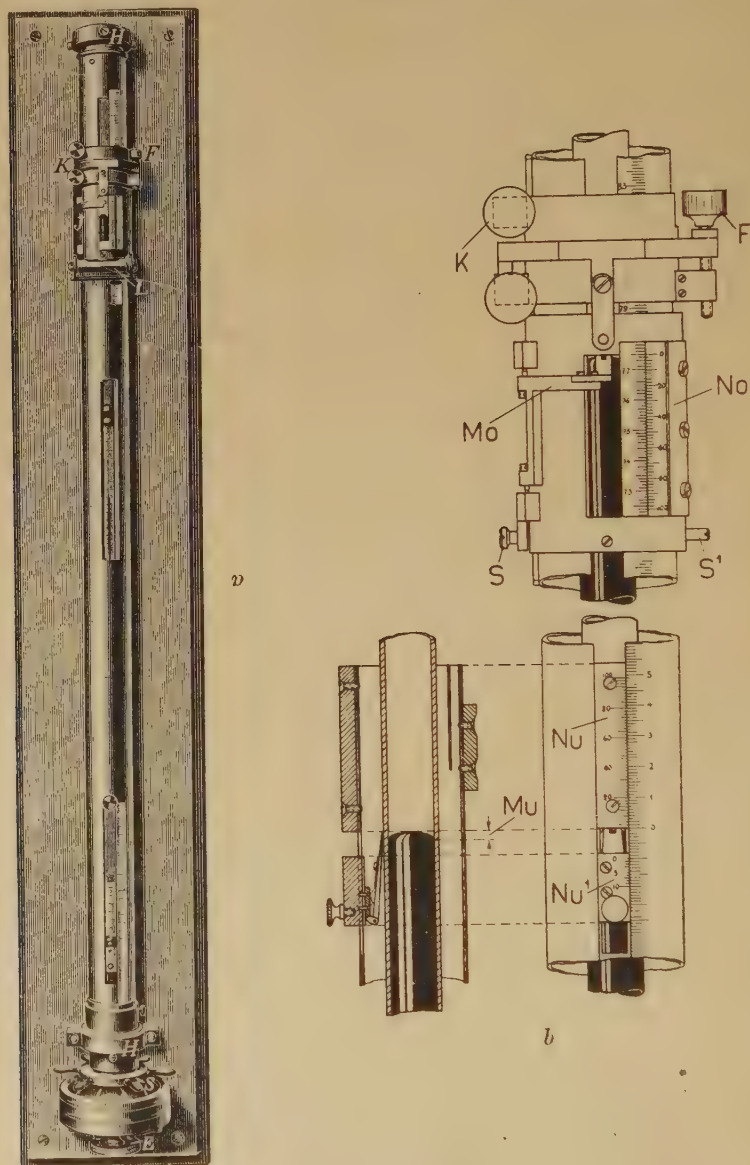


Fig. 1244a und b.

Seehöhe und geographischer Breite des Ablesungsstandes abhängt. Die Ableitung und die Größe der anzuwendenden Korrekturen sind in dem vorn erwähnten Aufsatz zu finden.

Ausführliche Tabellen für die Umrechnung sind in *Landolt-Börnstein*¹⁾ enthalten.

b) Aneroidbarometer.

Zur Beobachtung von Luftdruckänderungen sind neben den Quecksilberbarometern die Aneroid- oder Dosenbarometer (Fig. 1245) in Gebrauch. Ihr wesentlicher Bestandteil ist eine luftleere Metalldose (oder ein aus mehreren Dosen bestehender „Dosensatz“), die stark evakuiert ist und durch den Luftdruck zusammengedrückt



Fig. 1245.

wird. Eine im Innern der Dose angebrachte Feder wirkt dem Luftdruck entgegen und verhindert ein völliges Zusammenpressen der Dose. Jede Schwankung des Luftdruckes macht sich an der Dose bemerkbar, wird auf einen Zeiger übertragen und durch diesen auf einer Skala angezeigt. Gegen Temperaturschwankungen sind die guten Aneroidbarometer unempfindlich gemacht und eine Einwirkung auf die Luftdruckanzeige auf ein Mindestmaß beschränkt. Auch eine elastische Nachwirkung der Dosen ist möglichst beseitigt. Trotz allem muß aber jedes Aneroidbarometer von Zeit zu Zeit mit einem Quecksilberbarometer verglichen und darnach berichtigt werden.

¹⁾ *Landolt-Börnstein*: Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl., S. 68 bis 70.

*Warburg und Heuse*¹⁾ haben als Mittel zur Verringerung der starken Nachwirkung bei Aneroiden eine Verkleinerung der Membrandicke und die Anwendung von Doppeldosen empfohlen. *Wiebe und Hebe*²⁾ stellten fest, daß die Angaben der Aneroide bei tiefen Temperaturen nicht so genau sind wie bei höheren.

c) Barographen.

Bei längeren, fortgesetzten Luftdruckbeobachtungen haben sich die Barographen sehr bewährt, bei denen durch eine Schreibfeder der Luftdruck während eines Tages oder einer Woche auf einem Kurvenblatt fortlaufend registriert wird. Bei dem hier

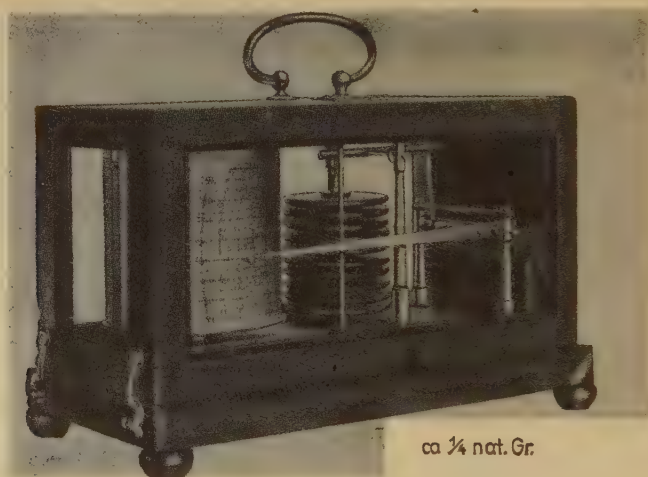


Fig. 1246.

abgebildeten Barographen (Fig. 1246)³⁾ kommt ein aus mehreren Dosen zusammengesetzter Dosensatz zur Verwendung. Ruckweise Bewegungen werden durch die im Innern der Dosen angebrachte Feder, die als Gegenkraft gegen den Luftdruck dient, vermieden. Auch hier ist, wie bei den Aneroidbarometern, durch Vorbehandlung der Dosen die elastische Nachwirkung behoben, und ebenso üben Temperaturschwankungen in den normalen Grenzen keinen Einfluß auf die Aufzeichnungen aus. Die bei einem Vergleich mit einem Quecksilberbarometer eventuell notwendige Standverbesserung kann durch Heben oder Senken des Dosensatzes mittels einer Schraube ausgeführt werden.

Um den Apparat zur Benutzung fertig zu machen, wird nach Entfernung des Schutzkastens die Schreibfeder durch einen

¹⁾ *Warburg und Heuse*: Zeitschr. f. Instrumentenk. **39**. 41 (1919.)

²⁾ *Wiebe und Hebe*: Zeitschr. f. Instrumentenk. **21**. 333 (1901).

³⁾ Hersteller: Firma *R. Fuess*, Berlin-Steglitz.

Hebelarm von der rotierenden Trommel abgehoben und die Trommel von der Achse abgenommen. Nach dem Aufziehen des Uhrwerkes legt man das Registrierblatt auf und befestigt es mit Hilfe der an der Trommel befindlichen Spannfeder. Das Papier muß jetzt glatt an der Trommel anliegen und mit seiner unteren Kante auf dem Trommelrand aufsitzen. Die Trommel wird dann wieder auf die Achse aufgesetzt und durch Drehen in entgegengesetzter Uhrzeigerrichtung die richtige Zeitlinie eingestellt. Die mit Tinte gefüllte Feder wird durch Hebeldrehung wieder an das Papier gebracht und durch eine kurze Auf- und Abwärtsbewegung der Feder festgestellt, daß diese schreibt. Nach Aufsetzen des Schutzkastens ist der Barograph gebrauchsfertig.

Um die genaue Luftdruckmessung des Quecksilberbarometers mit dem Vorteil der fortlaufenden Aufzeichnung des Luftdruckes durch eine Schreibvorrichtung zu vereinigen, ist von *Sprung* und *Fuess*¹⁾ ein Laufgewichtsbarograph konstruiert worden, bei dem ein Laufgewicht, das auf einem durch den wechselnden Luftdruck bewegten Waagebalken hin und her läuft, den Luftdruck auf eine sich langsam fortbewegende Schreibtafel überträgt. Auf die genaue Konstruktion dieses Instrumentes, dessen Benutzung meist physikalischen und meteorologischen Instituten vorbehalten ist, soll hier nicht eingegangen werden; es sei auf die angegebene Literatur verwiesen.

3. Die Messung von Gasdrucken unterhalb 1 Atmosphäre.

a) Offenes Hebermanometer.

Im Laboratorium dient zur Messung von Drucken unterhalb 1 Atm. gewöhnlich das Hebermanometer. Dieses ist in seiner ursprünglichsten Form (Fig. 1247) ein U-förmig gebogenes Glasrohr von über 760 mm Schenkellänge, dessen lichte Weite zur Vermeidung der Kapillardepression möglichst nicht kleiner als 10 mm gewählt werden soll. Der eine Schenkel wird mit dem zu messenden Vakuum verbunden und an einem hinter dem Manometer befindlichen Maßstab (möglichst aus Spiegelglas zur Vermeidung des Parallaxenfehlers beim Ablesen) der Stand der Quecksilbersäulen in beiden Schenkeln abgelesen. Zweckmäßig bringt man die beiden Rohre des Manometers möglichst dicht nebeneinander an, um bei der Ablesung mit einem Maßstab auszukommen. Um den im Gasmeßraum herrschenden Minderdruck zu erhalten, muß außerdem noch an einem Barometer der Barometerdruck abgelesen werden. Dieser, vermindert um die Niveaudifferenz der beiden Quecksilbersäulen, ergibt dann den gesuchten Druck.

¹⁾ *A. Sprung*: Bericht über die wissenschaftlichen Instrumente auf der Berliner Gewerbeausstellung 1879, S. 233; *Zeitschr. f. Instrumentenk.* 1886. S. 189, 232, und 1905. S. 37; Hersteller: Firma *R. Fuess*, Berlin-Steglitz.

Gewöhnlich wird für biologische Untersuchungen die Benutzung von Quecksilbermanometern in Frage kommen, doch kann in besonderen Fällen die Notwendigkeit vorliegen, andere Flüssigkeiten zur Füllung von Hebermanometern zu verwenden. Im folgenden Abschnitt sei deshalb kurz zusammengefaßt, welche Gesichtspunkte bei der Auswahl der zu benutzenden Flüssigkeit von Wichtigkeit sind.

Manometerflüssigkeiten.

1. Das Quecksilber verdankt seine bevorzugte Benutzung zur Füllung von Manometern, mit denen Drucke bis zu 1 Atm. gemessen werden sollen, zunächst dem Umstand, daß es ein sehr großes spezifisches Gewicht hat. Da bei gleichem Druck die Länge einer Flüssigkeitssäule der Dichte der Flüssigkeit umgekehrt proportional ist, kann die Länge eines Manometers je nach dem spezifischen Gewicht der Füllflüssigkeit eine sehr verschiedene sein. Die Quecksilbermanometer haben nun den Vorzug, daß sie infolge des hohen spezifischen Gewichtes des Quecksilbers ($s = 13.56$) bis zu Atmosphärendruck eine bequem zu handhabende Abmessung (1 Atm. = 76 cm Quecksilbersäule) behalten, während ein Manometer, das z. B. mit Wasser gefüllt ist, bei Atmosphärendruck eine Länge von ungefähr 10 m bekommt und so für eine allgemeine Benutzung im Laboratorium nicht geeignet ist.



1:12

Fig. 1247.

Ein wesentlicher Vorzug des Quecksilbers ist daneben, daß es Gase nicht in nennenswerter Menge absorbiert und einen sehr kleinen Dampfdruck besitzt. Da aber seine Oberflächenspannung bedeutend ist und schon von den geringsten Verunreinigungen stark beeinflusst wird, so ist die Verwendung von absolut reinem Quecksilber die erste Vorbedingung zur Erzielung einwandfreier Druckmessungen.

Die Reinigung des Quecksilbers, das zur Füllung von Manometern benutzt werden soll, geschieht zweckmäßig auf folgendem Wege: Nach Entfernung grober Verunreinigung durch Filtrieren durch gelochtes Filtrierpapier oder Leder wird das Quecksilber in einer starkwandigen Flasche mit zirka 5%iger Salpetersäure überschichtet und mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe durch ein Glasrohr, das bis fast auf den Boden der Flasche reicht, ein kräftiger Luftstrom mehrere Stunden lang hindurch geleitet, so daß das Quecksilber gut aufgerührt und von der Salpetersäure dauernd ausgewaschen wird. Nach genügend langer Einwirkungsdauer (nicht unter 24 Stunden) wird die saure Merkuronitratlösung, die zur Reinigung weiterer Quecksilbermengen wieder

verwendet werden kann, vom Quecksilber durch Abgießen getrennt und dieses in gleicher Weise mit Wasser gründlich gewaschen, wobei das Waschwasser mehrere Male gewechselt werden muß. In großen Porzellanschalen wird das Quecksilber darauf mit Filtrierpapier sorgfältig getrocknet und schließlich durch Destillation im Vakuum in besonderen geeigneten Apparaten (Fig. 1248) eine letzte Reinigung vorgenommen. Die Benutzung des abgebildeten Apparates ist aus der Figur ohne weiteres ersichtlich. Rechts in das Gefäß kommt das zu reinigende Quecksilber. Links unter den Ablauf wird eine

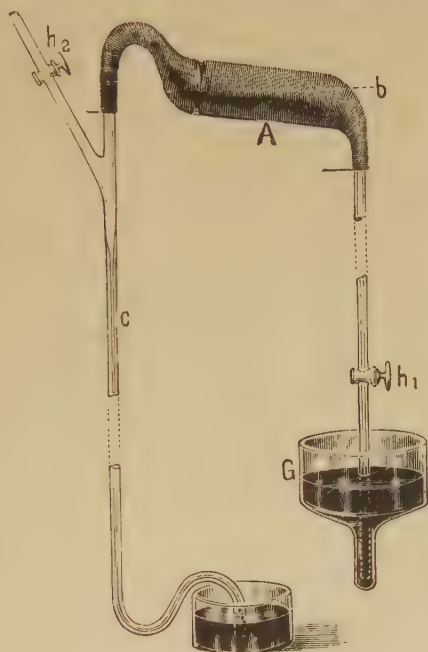


Fig. 1248.

Schale mit etwas reinem Quecksilber gestellt und dann die Wasserstrahlpumpe an h_2 angelegt. Das Quecksilber steigt dann in beiden Röhren hoch und bleibt vom rechten Schenkel oben im Gefäß stehen. Ein schmaler freier Streifen b in der Heizwicklung gestattet die Beobachtung der Füllhöhe. Nach Einschaltung des Heizstromes destilliert das Quecksilber ab und wirkt dabei gleichzeitig durch Tropfenabfall als Sprengelpumpe, wobei dann die Wasserstrahlpumpe abgestellt werden kann. Ist das Quecksilber besonders stark mit Fetten oder Ölen verschmutzt, so empfiehlt sich vor dem Waschen mit Salpetersäure eine gleiche Behandlung mit Natronlauge oder Benzol und Alkohol.

2. Für die Messung kleiner Druckdifferenzen hat man, um eine größere Meßgenauigkeit durch Verlängerung der zu bestimmenden

Flüssigkeitssäule zu erzielen, auch zu Manometerflüssigkeiten von geringerem spezifischem Gewicht gegriffen. Es sind so unter anderem auch Wasser, Glyzerin, Petroleum, Olivenöl, Monobromnaphthalin und konzentrierte Schwefelsäure verwendet worden.

a) Wasser ist wegen seiner großen Absorptionsfähigkeit für Gase, seines hohen Dampfdruckes und seiner empfindlichen Oberflächenspannung nur wenig geeignet und wird im allgemeinen nur für grobe Druckmessungen benutzt, bei denen eine größere Genauigkeit nicht verlangt wird.

b) Auch Glyzerin ist gelegentlich als Manometerflüssigkeit zur Verwendung gekommen, doch wegen seines Bestrebens, begierig Wasser anzuziehen und so sein spezifisches Gewicht dauernd zu verändern, sowie wegen seiner großen Viskosität, die sich in engen Manometerrohren durch langes Nachlaufen störend bemerkbar macht, mit so großen Mängeln behaftet, daß es heute kaum noch in Gebrauch ist und auch nicht empfohlen werden kann.

c) Auch bei Petroleum stellen sich die Drucke infolge Nachfließens am Rande des Manometerrohres nur langsam ein. Ein Verfolgen sich rasch verändernder Drucke ist deshalb bei solchen Manometern nicht möglich. Für Differentialmanometer wird es aber gern als Manometerflüssigkeit benutzt.

d) Olivenöl hat den Nachteil, daß seine Wärmeausdehnung recht erheblich ist und die Genauigkeit der Druckbestimmung ungünstig beeinflußt wird, in manchen Fällen ist es jedoch mit Vorteil benutzt worden.

e) Auch Monobromnaphthalin¹⁾ und konzentrierte Schwefelsäure sind außer den vorerwähnten Füllflüssigkeiten gelegentlich empfohlen worden.

Im allgemeinen ist der Gewinn an Genauigkeit bei Manometern mit Flüssigkeiten von geringerem spezifischem Gewicht trotz der größeren gemessenen Höhendifferenz im Vergleich zu den Bestimmungen, die bei genauer Ablesung an guten Quecksilbermanometern gemacht worden sind, kein erheblicher. Die mit solchen Manometern gemessenen Flüssigkeitshöhen müssen, da die Drucke gewöhnlich in Millimetern Quecksilbersäule angegeben werden, noch umgerechnet werden. Diese Umrechnung bietet jedoch infolge der oben angeführten einfachen Beziehung zwischen Länge einer Flüssigkeitssäule und spezifischem Gewicht bei gleichem Druck keine Schwierigkeiten und läßt sich nach folgender Formel leicht ausführen:

$$l = \frac{l_1 \cdot s_1}{s}$$

¹⁾ Bodenstein: Zeitschr. f. Elektrochem. 24. 183 (1918).

In dieser Formel ist l die der abgelesenen Flüssigkeitssäule entsprechende Quecksilbersäule in Millimetern Hg, l_1 die am Manometer abgelesene Flüssigkeitssäule, ebenfalls in Millimetern, s_1 das spezifische Gewicht der Manometerflüssigkeit und s das spezifische Gewicht des Quecksilbers. Die zur Berechnung notwendigen spezifischen Gewichte sind für die gebräuchlichsten Manometerfüllungen in nachstehender Tabelle aufgeführt.

TABELLE 2.
Manometerflüssigkeiten.

	Spezifisches Gewicht
Petroläther	zirka 0.66
Benzin.	„ 0.74
Paraffinöl	„ 0.88
Olivöl	„ 0.91
Wasser	1.00
α -Bromnaphthalin.	1.48
Glyzerin	1.26
Konzentrierte Schwefelsäure	1.84
Quecksilber	13.56

Auch die am Hebermanometer abgelesenen Drucke unterliegen den bereits bei den Barometern angeführten Korrekturen für die Temperatúrausdehnung des Quecksilbers, der Reduktion auf den Meeresspiegel und der Schwerekorrektion. Die Formeln bleiben die gleichen und auch hier können die Werte den geeigneten Tabellen entnommen werden.

b) Geschlossenes Hebermanometer.

Um von den Schwankungen des Luftdruckes unabhängig zu werden, hat man die abgekürzte, geschlossene Form des Hebermanometers (auch Barometerprobe genannt) eingeführt, wie sie Fig. 1249 zeigt. Dieses Manometer hat aber andererseits den Nachteil, daß es in seinem Meßbereich begrenzt und bei Drucken die nur wenig unter dem Atmosphärendruck liegen, nicht zu verwenden ist. Außerdem besteht die Gefahr, daß bei plötzlichem Einstürmen von Luft in das Manometer durch die zurückstoßende Quecksilbersäule das Glasrohr zersprengt oder Luft mitgerissen wird, so daß das Manometer ungenau wird. Man hat hier dadurch Abhilfe zu schaffen versucht, daß man 1. in der Krümmung das Glasrohr stark verengt, damit durch die Reibung die Geschwindigkeit des Quecksilbers verringert wird (vgl. Fig. 1250) und 2. an einer Stelle eine Luftfalle, sogenannte „Bunsenspitze“ (Fig. 1250) anbringt. Da sich die Luft an der Wand hält, fängt sie sich in dem Raum zwischen der Spitze und der Glaswand und wird unschädlich.

Bei dem geschlossenen Manometer müssen Luft und Wasserdampf vor der Füllung gründlich entfernt werden, damit sich nicht im geschlossenen Schenkel Luft ansammelt, diese einen Gegendruck ausübt, und so die Messungen wertlos werden. Zu diesem Zwecke



Fig. 1249.

wird am vorteilhaftesten folgendermaßen verfahren (vgl. Fig. 1251). Das leere Manometer *M* wird mit seinem offenen Schenkel an eine gut arbeitende Vakuumpumpe (Öl- oder Quecksilberpumpe)



Fig. 1250.

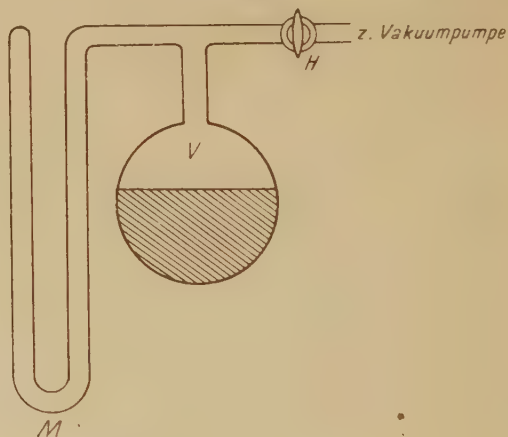


Fig. 1251.

angeschlossen, luftleer gepumpt und dann durch Einbringen in einen Ofen oder durch Abheizen mit einer Flamme erhitzt, damit auch die letzten Spuren Wasserdampf, die sonst an der Glaswand sehr fest hatten, sich verflüchtigen. Ist schließlich ein möglichst hohes Vakuum erreicht, schließt man den Hahn *H* und läßt aus

einem angeblasenen Quecksilbervorratsgefäß V das Quecksilber, das durch Erhitzen ebenfalls ausgekocht worden ist, durch Neigen des Manometers in den offenen Schenkel laufen. Beim langsamen Einströmen von Luft steigt dann das Quecksilber in dem geschlossenen Manometerschenkel empor und füllt ihn vollkommen aus. Nun schneidet man das Gefäß V ab, und das Manometer ist gebrauchsfertig.

Diese umständliche Manipulation und die Gefahr des Unbrauchbarwerdens durch mitgerissene Luft können vermieden werden, wenn man an dem geschlossenen Ende des Manometers

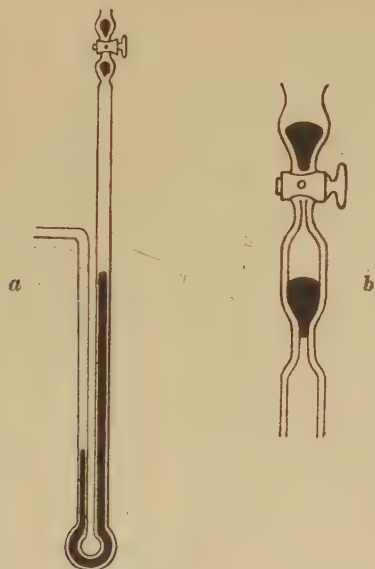


Fig. 1252 a und b.

einen Hahn anbringt, durch den die Luft herausgepreßt werden kann (Fig. 1252 a und b). Unterhalb des Hahnes schließt man durch eine enge, möglichst S-förmig gebogene Kapillare eine Kammer von einigen Kubikzentimetern Inhalt ab und sorgt dafür, daß beim Senken des Quecksilbers dieses in der Kapillare abreißt. Das dann in der Kammer zurückbleibende Quecksilber schützt das Manometer gegen ein Eindringen von Luft durch den Hahn hindurch. Erst wenn so viel Luft eingedrungen ist, daß das Quecksilber aus der Kammer herausgepreßt wird, muß das Manometer wieder luftfrei gemacht werden.

Der bei dieser Anordnung verwendete Hahn ist bei dem Manometer-, Ventil¹⁾ (Fig. 1253 a bis c) sehr zweckmäßig durch eine

¹⁾ L. Ebert: Zeitschr. f. angew. Chem. **38**. 493 (1925); Hersteller: Ströhlein & Co., Düsseldorf.

poröse Glasplatte ersetzt worden, die zwar Luft und leichte Flüssigkeiten hindurchläßt, Quecksilber aber selbst bei hohem Druck den Durchtritt nicht gestattet. Wenn das Manometer bei *A* an die Wasserstrahlluftpumpe angeschlossen wird, so dringt die unter der Platte *B* befindliche Luft durch diese und das darüber geschichtete Quecksilber hindurch. Das in das Manometer eingeführte Quecksilber dringt nach und schließt sich von unten dicht an die Platte an. Die letzten Luftspuren in der Platte und dem Queck-

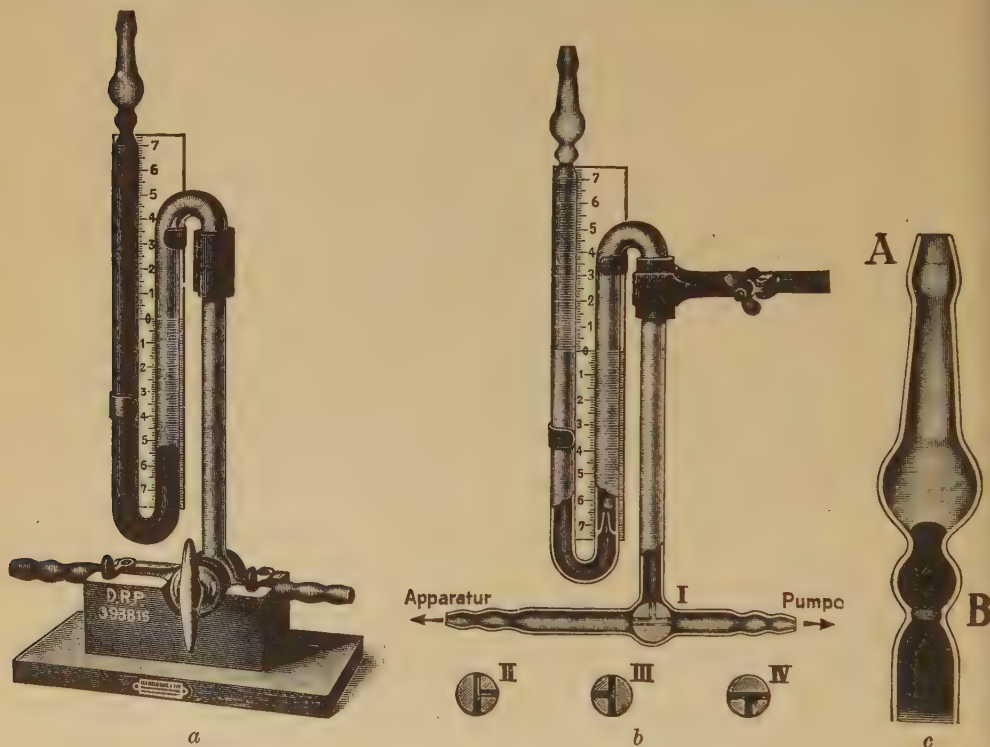


Fig. 1253 *a* bis *c*.

silber lassen sich durch leichtes Anwärmen des Apparates mit der freien Flamme unter fortgesetztem Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe ohne größere Gefahr entfernen. Wird die Verbindung mit der Pumpe unterbrochen, so verhindert das über *B* befindliche Quecksilber den Wiedereintritt von Luft in das Manometer. Eine weitere Verbesserung stellt der am Manometer angeschmolzene Dreiweghahn dar, der erlaubt, das Manometer sowohl mit Pumpe und Apparatur (Fig. 1252 *b*, *I*) wie auch mit Pumpe (*II*) oder Apparatur (*III*) allein zu verbinden oder es vollkommen abzuschließen (*IV*).

Zur direkten Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe, in der das Hebermanometer, besonders bei Vakuumdestillationen, oft benutzt wird, ist auch ein sehr praktisches „Vakuummeter-aggregat“¹⁾ (Fig. 1254) zusammengestellt worden, das Manometer, Rückschlagventil, Luftzulaßkapillare und Sicherheitsflasche vereinigt. Dadurch wird Platz erspart und Undichtigkeit vermieden.

c) Sonstige Manometerformen.

Der Meßbereich der Hebermanometer in der offenen Form ist lediglich durch die Länge der beiden Schenkel begrenzt und

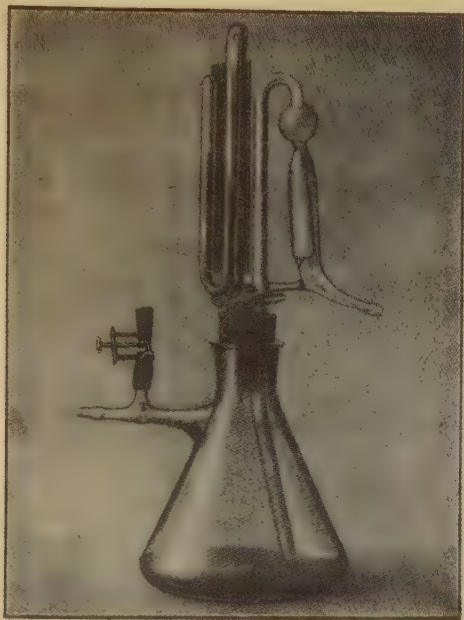


Fig. 1254.

wird im allgemeinen bis zu einer Atmosphäre reichen. Durch Anbringung eines Niveaugefäßes ist es gelungen, den Anwendungsbereich dieses Manometers auch für Drucke über 1 Atm. zu erweitern²⁾. Das Manometer von der sonst üblichen Form (Fig. 1255) hat am linken Schenkel eine Marke *M*, die zum Einstellen des Volumens dient, das während der Messung konstant gehalten wird. Das Aufheben und Senken der Niveaubirne geschieht grob mittels eines Fadens, der um die kleine Rolle *r* läuft. Die feine Einstellung wird mittels der Schraubvorrichtung *V* ausgeführt, die

¹⁾ Hoppe: Chem.-Ztg. **51**. 826 (1927); Hersteller: Dr. Bender & Dr. Hobein, München.

²⁾ Davies: Zeitschr. f. physik. Chem. **64**. 661 (1908).

eine seitliche Verschiebung des Fadens und dadurch ein Aufheben der Niveaubirne ermöglicht.

Bei den geschlossenen Hebermanometern können in den handelsüblichen Ausführungsformen gewöhnlich Drucke bis zu 250 mm Hg gemessen werden, doch ist es natürlich möglich, auch geschlossene Hebermanometer für größere Meßbereiche herzustellen. Die Grenze der Meßgenauigkeit liegt bei allen Hebermanometern bei 1 mm Hg.

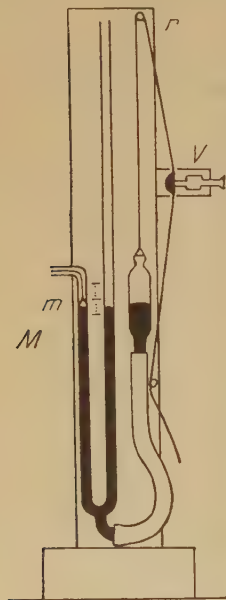


Fig. 1255.

(Aus Davies: Zeitschr. f. phys. Chem. 64. 660.)

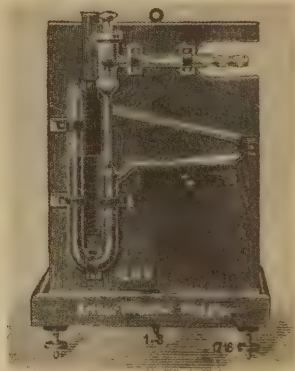


Fig. 1256.

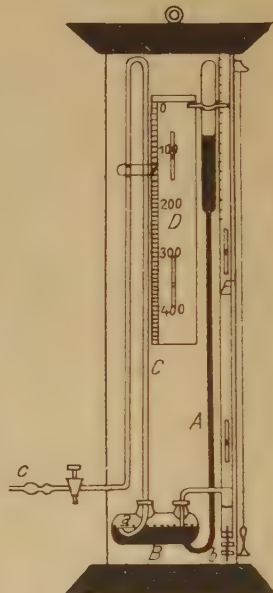


Fig. 1257.

(Aus Vis: Chem.-Ztg. 24. 37.)

Durch eine kleine Abänderung ist es bei dem Manovakuummeter¹⁾ (Fig. 1256) gelungen, innerhalb des Meßbereiches von 0 bis 10 mm Hg eine Meßgenauigkeit von 0.1 mm Hg zu erzielen. Das Prinzip ist aus der Figur ersichtlich. Der U-förmige Teil ist ein gewöhnliches geschlossenes Hebermanometer für Druckmessungen zwischen 10 bis 30 mm Hg mit einer Genauigkeit von 1 mm Hg. In dem schrägliegenden Schenkel ist dagegen der Bereich von 0 bis 10 mm Hg auf eine Skala von 100 Teilstrichen verteilt, so daß mühelos auf 0.1 mm Hg genau abgelesen werden kann. Mit Hilfe einer Nivellierschraube und einer Dosenlibelle wird die genaue senkrechte Aufstellung des Manometers garantiert.

¹⁾ Hersteller: Firma A. Pfeiffer, Wetzlar (D. R. P.).

Eine andere Methode ist in dem von *G. Vis*¹⁾ beschriebenen Vakuummeter (Fig. 1257) zur Druckmessung unterhalb 1 Atm. benutzt worden. In einem Quecksilberbehälter *B*, mit dem ein Gefäßbarometer *A* verbunden ist, steht ein Manometerrohr *C*, das bei *c* Anschluß an den Gasmeßraum hat. (Der dort befindliche Dreiweghahn gestattet außerdem, Verbindung mit der Außenluft herzustellen.) Durch das gemeinsame Quecksilberreservoir und den beweglichen Maßstab *D*, dessen Nullpunkt auf die Barometerhöhe eingestellt werden kann und dann die Höhendifferenz der beiden Quecksilbersäulen, d. h. also den gewünschten Druck, unmittelbar abzulesen gestattet, ist die Anordnung wesentlich vereinfacht und bietet den Vorteil, am Barometer *B* mit Hilfe des Maßstabes *E* den Luftdruck ablesen zu können. Das umgebogene

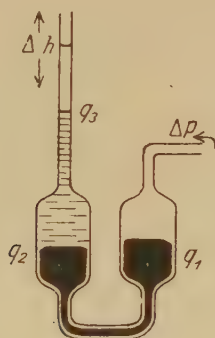


Fig. 1258.

Ende *a* des Manometers und die Biegung *b* des Barometerrohres verhindern ein Eindringen von Luft in das Barometervakuum.

Von den Manometern, die nicht ausschließlich Quecksilber als Füllflüssigkeit benutzen, sei hier nur das Huygensmanometer (Fig. 1258) angeführt. Es ist eine Kombination von Öl- und Quecksilbermanometer und ermöglicht auch in Fällen, wo als Absperrung des Gasmeßraumes nur Quecksilber verwendet werden darf, ein Manometer von ungefähr der Empfindlichkeit eines Ölmanometers zu verwenden. Einer Druckänderung von Δp mm Quecksilber entspricht bei diesem Manometer eine Niveauänderung Δh des Öles im engeren Rohr. Diese Niveauänderung hängt nach folgender Formel von den spezifischen Gewichten des Öles ($d_{öl}$) und des Quecksilbers (d_{Hg}) sowie den Querschnitten der Manometerrohre ab:

$$\Delta p = \Delta h \left[\left(1 - \frac{q_3}{q_2} \right) \cdot \frac{d_{öl}}{d_{Hg}} + \frac{q_3}{q_2} \cdot \left(1 + \frac{q_2}{q_1} \right) \right].$$

¹⁾ *G. Vis*: Chem.-Ztg. 24. 37 (1900).

Wenn $\frac{q_3}{q_2}$ etwa $= 0.01$ ist, was bei einem Radienverhältnis von $10 : 1$ zutrifft, $\frac{q_2}{q_1}$ nicht größer als 1 und das Verhältnis der spezifischen Gewichte zu 0.065 angenommen wird, so hat das Manometer etwa die Empfindlichkeit eines Wassermanometers. Eine weitere Verkleinerung des Verhältnisses $\frac{q_3}{q_2}$ hat nur geringen Einfluß und führt keine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit herbei. Der Faktor von Δh wird vor Benutzung des Manometers empirisch durch Messung bei einem bekannten Druck bestimmt.

d) Spezialmanometer zur Messung von kleinen Drucken.

Da bei allen diesen vorher beschriebenen Manometern eine genaue Druckablesung von Drucken unterhalb 0.1 mm Hg nicht mehr möglich ist, ist zunächst von verschiedener Seite versucht worden, durch Verfeinerung der Ablesemethoden den Meßbereich der Hebermanometer hinauszuschieben.

Als erster hat *Lord Rayleigh*¹⁾ ein Manometer konstruiert, das gestattet, zwischen 1.5 und 0.01 mm Hg den Druck mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{2000} \text{ mm}$ zu messen. Von *Scheel* und *Heuse*²⁾ ist durch geringe Abänderungen der Meßbereich dieses Manometers bis 5 mm Hg ausgedehnt worden.

Das Neigemanometer besteht aus zwei gleich großen Glas-kugeln, die auf einem gemeinsamen U-förmigen Rohr sitzen und oben durch Glasrohre mit den Gasmeßräumen verbunden sind. In die Kugeln ist je eine Glasspitze eingeschmolzen. Das Verbindungsrohr und die untere Hälfte der beiden Kugeln werden durch ein Steigrohr aus einem Reservoir mit Quecksilber gefüllt. Durch geeignete Anbringung kann nun das Manometer so geneigt werden, daß die Glasspitzen in beiden Kugeln auf gleichen Abstand von ihren Spiegelbildern im Quecksilber eingestellt werden können. Mit Hilfe eines Ablesemikroskops, das die Bilder der beiden Spitzen unmittelbar nebeneinander im Gesichtsfeld zeigt, stellt man so fest, daß die Spitzen von den Quecksilberoberflächen den gleichen Abstand haben. Aus der bei dieser Stellung notwendigen Neigung des Manometers, die an einer Schraube abgelesen wird, kann dann der Druckunterschied in beiden Kugeln berechnet werden.

¹⁾ *Rayleigh*: Phil. Trans. London (A). **196**. 205; Zeitschr. f. physik. Chem. **37**. 713 (1901).

²⁾ *Scheel* und *Heuse*: Zeitschr. f. Instrumentenk. **29**. 344 (1909); Hersteller: Firma *E. Leybolds* Nachf., Köln.

Scheel und *Heuse*¹⁾ haben dann noch ein Quecksilberfeder-manometer konstruiert, das vor dem obigen Manometer den Vorzug eines Meßbereiches bis zu 30 mm hat. Bei diesem Manometer ist die eine der beiden Glaskugeln, die mit einem Verbindungsrohr wie bei dem Neigemanometer das Hebermanometer bilden, durch eine sehr nachgiebige Glasfeder mit dem Quecksilbersteigrohr verbunden. Auf diese Weise ist es möglich, die Kugel auf einer beweglichen Unterlage so zu verschieben, daß auch hier wie beim *Rayleighs*chen Manometer die Glasspitzen in den Kugeln auf gleichen Abstand mit ihren Spiegelbildern eingestellt werden können. Die Berechnung des Druckunterschiedes aus dem Höhenunterschied der beiden Glasspitzen erfolgt aus der Größe der Drehung eines Tischchens, der auf der Verlängerung der beiden Spitzen drehbar ruht. Ein auf der Drehkante des Tischchens angebrachter Spiegel ermöglicht, die Drehung auf einfache Weise zu messen.

*Hering*²⁾ hat ein diesen beiden Instrumenten ähnliches Manometer beschrieben, bei dem er Niveaudifferenzen der Quecksilberkuppen mit einer Genauigkeit von 10^{-3} mm ablesen konnte. Während auf der einen Seite des U-förmigen Manometers stets Vakuum herrschte, hat er in das mit dem Gasmeßraum verbundene Ende des Manometers eine Mikrometerschraube aus Stahl luftdicht eingekittet. Die feine Platinspitze der Schraube stellte beim Herabdrehen den Kontakt mit der Quecksilberkuppe her, der an einem Galvanoskop angezeigt wurde. An einem oben an der Mikrometerschraube angebrachten Teilkreis kann die Verschiebung derselben abgelesen werden. Ein Nachteil dieses Apparates ist, daß er gegen geringe Erschütterungen außerordentlich empfindlich ist und deswegen sehr stabil montiert werden muß.

Zur Messung kleiner Gasdrucke dient auch das Membranmanometer von *Scheel* und *Heuse*³⁾, das die Durchbiegung einer dünnen Kupferblechplatte zur Druckmessung benutzt. Eine aus Grund- und Deckplatte bestehende Kammer wird durch eine Kupfermembran von 0.03 mm Dicke in zwei voneinander getrennte Hälften geteilt, die mit den beiden Gasmeßräumen in Verbindung stehen. Der Druckunterschied in beiden Kammern wird dann aus der Durchbiegung der Membran mit Hilfe *Fizeauscher* Interferenzen bestimmt.

Erwähnt sei hier der Vollständigkeit halber noch das heizbare Manometer von *Scheel* und *Heuse*⁴⁾, das von Temperaturschwankungen frei ist.

¹⁾ *Scheel* und *Heuse*: Zeitschr. f. Instrumentenk. **29**. 347 (1909); Hersteller: Firma *E. Leybolds* Nachf., Köln.

²⁾ *Hering*: Ann. d. Phys. **21**. 319 (1906).

³⁾ *Scheel* und *Heuse*: Zeitschr. f. Instrumentenk. **29**. 14 (1909).

⁴⁾ *Scheel* und *Heuse*: Zeitschr. f. Instrumentenk. **30**. 45 (1910).

Alle hier aufgezählten Apparate sind für besondere Untersuchungen hergestellte, sehr empfindliche Spezialinstrumente, die bisher kaum eine größere Verbreitung gefunden haben, da sie den Nachteil schwieriger Handhabung und beschränkter Anwendbarkeit in sich tragen. Von einer eingehenden Beschreibung der

Apparate an dieser Stelle ist aus diesem Grunde auch abgesehen worden. Für die Messung der Drucke unter 1 mm sind deshalb verschiedene auf anderem Prinzip beruhende brauchbare Druckmesser entworfen worden, da Drucke unter 1 mm heute mit Hilfe der hochentwickelten Vakuumpumpen nur un schwer zu erreichen sind und für Untersuchungen oft benutzt werden. Von diesen Apparaten ist das McLeod-Manometer wohl das im Laboratorium am meisten verwendete Instrument.

e) McLeod - Manometer.

Das McLeod-Manometer ist eine interessante Anwendung des Mariotteschen Gesetzes zur Druckbestimmung. Dieses Gesetz besagt, daß zwischen dem Volumen v einer abgeschlossenen Gasmenge und dem Druck p , unter dem diese Gasmenge steht, die Beziehung $p \cdot v = \text{konst.}$ gilt, der Druck sich also umgekehrt proportional dem Volumen ändert. In Fig. 1259 wird das McLeod-Manometer in seiner einfachsten Form wiedergegeben. Die zwei Gasmeßräume, das Glasgefäß K und die an dieses Gefäß angeschmolzene, oben geschlossene Kapillare k setzen sich nach unten in ein weites Rohr A von Barometerlänge fort. Dicht unterhalb des Gefäßes K zweigt

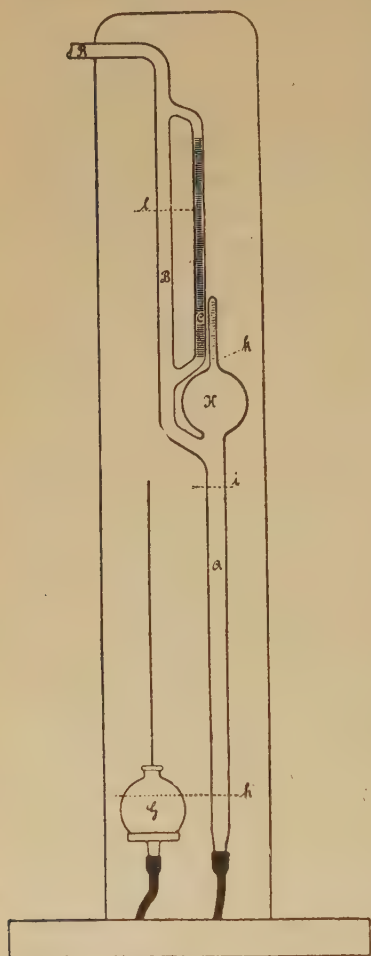


Fig. 1259.

sich von dem Rohr ein Steigrohr B ab, das sich etwas oberhalb der Kugel K in zwei Rohre teilt, von denen das eine den gleichen Querschnitt wie B , das andere, l , dagegen den gleichen Querschnitt wie die Kapillare k hat und möglichst aus demselben Rohr wie dieses hergestellt ist. B führt bei R zu der Apparatur, deren Gasdruck gemessen werden soll. Das Rohr A steht unten mit Hilfe eines Gummischlauches mit einem Vorratsgefäß G von

etwas größerem Volumen als K in Verbindung, das Quecksilber enthält. Im Normalzustande ist dieser Glasballon G so weit gesenkt, daß das Quecksilber in A bei dem in der Apparatur herrschenden Druck noch unterhalb der Abzweigung von B steht und die Kugel K deshalb über das Rohr B mit der Apparatur kommuniziert. Zur Messung wird nun G angehoben. Das Quecksilber steigt langsam in A empor, verschließt das Abzweigrohr B und trennt das in K und k befindliche Gas ab. Beim weiteren vorsichtigen Anheben von G wird das Gas in k auf das mit Hilfe einer Skala abzulesende Volumen v_1 komprimiert. Angenommen, in der Apparatur herrscht über der in B und l stehenden Quecksilbersäule der Druck p , so steht das in der Kapillare zusammengepreßte Gas jetzt unter dem Druck $p + b$, wobei b sich als Differenz zwischen den Steighöhen in l und k zeigt. Wenn v_1 der nicht vom Quecksilber angefüllte Raum in der Kapillare k und v_2 das vorher unter dem Druck p von dem Gase eingenommene Volumen der Kapillare k und der Kugel K bis zur Abzweigung von B ist, so gilt nach dem *Mariotteschen* Gesetz die Beziehung:

$$p \cdot v_2 = (p + b) \cdot v_1 = \text{konst.}$$

daraus folgt:

$$p = \frac{v_1}{v_2 - v_1} \cdot b.$$

Da das Volumen v_1 gegenüber v_2 stets sehr klein sein wird, kann man es in der Praxis vernachlässigen, und es ergibt sich für die Berechnung die vereinfachte Gleichung:

$$p = b \cdot \frac{v_1}{v_2}.$$

Ist z. B. das Gas von dem Volumen $v_2 = 500 \text{ cm}^3$ auf das Volumen $v_1 = 0.2 \text{ cm}^3$, also auf $1/2500$ seines ursprünglichen Volumens komprimiert worden, und es beträgt die Niveaudifferenz b in den Kapillaren l und k 75 mm , so ist der ursprüngliche Druck

$$p = \frac{0.2}{500} \cdot 75 = 0.03 \text{ mm.}$$

Bei einer Kompression auf $0.01 \text{ cm}^3 = 1/50000$ des Anfangsvolumens und einer Niveaudifferenz $b = 7 \text{ mm}$, ergibt sich in gleicher Weise $p = 0.00014 \text{ mm}$. Aus der Berechnung ist zu erkennen, daß die Empfindlichkeit des Manometers mit kleiner werdendem Verhältnis $\frac{v_1}{v_2}$ zunimmt. Die Kapillardepression des Quecksilbers sowohl wie die Unhandlichkeit der Bewegung größerer Queck-

silbermengen setzen aber gewisse Grenzen. In der Praxis wird v_2 deshalb selten größer als 500 cm^3 und der Kapillardurchmesser von k nicht unter 0.5 mm gewählt. Die untere Grenze, bis zu der mit gewöhnlichen McLeod-Manometern Drucke gemessen werden können, liegt nach den bisherigen Erfahrungen bei etwa $1 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$ Quecksilber. Es muß hier erwähnt werden, daß mit dem McLeod-Manometer nicht der absolute Druck im Gasmeßraum gemessen wird, da der Partialdruck des Quecksilbers naturgemäß unberücksichtigt bleibt. In den meisten Fällen wird dieser von untergeordneter Bedeutung sein, da lediglich der Partialdruck der nicht kondensierbaren Gase gemessen werden soll, doch hat dieser Umstand zur Konstruktion der noch später erwähnten absoluten Manometer Anlaß gegeben.

Es geht aus obigem hervor, daß zur Messung der Inhalt von K bekannt und das Kapillarrohr k genau kalibriert sein muß. Zu diesem Zweck wird K möglichst nahe an der Abzweigung von B abgeschnitten und das Volumen durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt. Die Volumina der einzelnen Kapillarabschnitte von k werden durch Einbringen einer abgewogenen Quecksilbermenge und Längenmessung der von dem Quecksilber erfüllten Kapillarteile mit Hilfe eines Okularmikrometers festgestellt¹⁾. Dadurch, daß die Höhendifferenz der Quecksilbersäulen in den beiden, Kapillaren k und l gemessen wird, die gleichen Querschnitt haben, wird ein Fehler infolge der Kapillardepression des Quecksilbers vermieden. Die Meßgenauigkeit des McLeodschen Manometers ist der Gegenstand ausführlicher Untersuchungen geworden. *Baly* und *Ramsay*²⁾ zweifelten die Gültigkeit des Mariotteschen Gesetzes bei Drucken unterhalb 2.5 mm und die Möglichkeit der Druckmessung auf diesem Wege an, da sie gefunden hatten, daß bei ihren Versuchen mit zunehmender Kompression $p \cdot v$ immer kleinere Werte annahm. *Rayleigh*³⁾ dagegen konnte bei ähnlichen Bedingungen für Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff keine Abweichungen feststellen. Eine Klärung der Streitfrage brachten schließlich die Untersuchungen von *Scheel* und *Heuse*⁴⁾. Diese zeigten durch ihre Versuche, daß die von *Baly* und *Ramsay* beobachteten Abweichungen durch die Anwesenheit von Wasserdampfspuren hervorgerufen wurden und einwandfreie Ergebnisse erzielt werden konnten, sobald die zur Messung verwendete Luft durch geeignete Trockenmittel vollkommen vom Wasserdampf befreit worden war. Eine spätere Untersuchung bestätigte die Brauchbarkeit

¹⁾ Von fast allen Firmen (*A. Pfeiffer*, *E. Leybold*) werden heute die McLeod-Manometer mit amtlich geeichten Meßsystemen geliefert.

²⁾ *Baly* und *Ramsay*: *Phil. Mag.* (5.) **38**, 301 (1894).

³⁾ *Rayleigh*: *Phil. Trans.* (A). **196**, 205 (1901).

⁴⁾ *Scheel* und *Heuse*: *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* **10**, 785 (1908).

des McLeod-Manometers bis zu Drucken unterhalb 10^{-3} mm. Auf Grund dieser Befunde muß also darauf hingewiesen werden, daß nur sorgfältigste Trocknung der Kapillaren einwandfreie Resultate garantiert. Vor dem Anschluß des Manometers an die Apparatur, in der der Gasdruck bestimmt werden soll, ist es mehrere Stunden lang mit einem Trockengefäß in Verbindung zu setzen und von den letzten, sehr fest haftenden Wasserhäuten durch vorsichtige Erhitzung auf zirka 500° zu befreien.

Das in der einfachsten Form zuerst von *McLeod*¹⁾ beschriebene Manometer ist inzwischen in verschiedener Hinsicht abgeändert und verbessert worden, da ihm in der ursprünglichen Ausführung

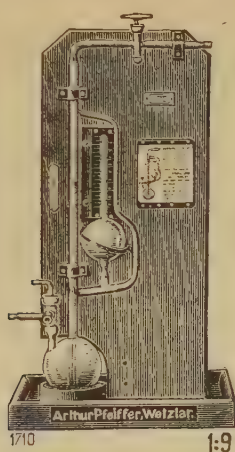


Fig. 1260.

noch mancherlei Mängel anhafteten. *Wohl* und *Losanitsch*²⁾ haben ein abgekürztes Manometer herausgegeben (Fig. 1260). Dieses ist ein geschlossenes Glassystem, bei dem keine Undichtigkeit auftreten kann, und ein Verschmutzen des Quecksilbers durch den Gummischlauch vermieden wird. Der Anschluß des Manometers an den Gasraum, dessen Druck gemessen werden soll, wird durch Verblasen oder durch eine Schliffverbindung hergestellt. Das Heben des Quecksilbers wird durch den Druck der Außenluft, das Senken durch Evakuieren des Quecksilbervorratsgefäßes mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe besorgt. Ein Dreiweghahn gestattet, die notwendigen Verbindungen zu bewerkstelligen. Eine ähnliche Konstruktion des McLeod-Manometers, auch in Verbindung mit einem abgekürzten Hebermanometer ist von *Ubbelohde*³⁾ beschrieben worden.

¹⁾ *McLeod*: Phil. Mag. (4.) **48**. 110 (1874).

²⁾ *Wohl* und *Losanitsch*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **38**. 4153 (1905).
Hersteller: *A. Pfeiffer, Wetzlar*.

³⁾ *Ubbelohde*: Zeitschr. f. angew. Chem. **19**. 753 (1906).

Das kippbare Manometer nach *Reiff*¹⁾ (Fig. 1261) hat ebenfalls den Vorteil, ganz aus Glas zu bestehen und nur geringe Abmessungen zu haben. Das umgebogene Ansatzrohr *E* mündet auf der Rückseite der Stativplatte in einen Schliff, der bei der Kippung feststeht und mit Quecksilber abgedichtet ist. In horizontaler Lage ist das Meßsystem *CDF* quecksilberfrei und kann evakuiert werden. Durch Drehung in die vertikale Lage (s. Fig. 1261) füllt es sich mit Quecksilber und die Messung wird vorgenommen. Durch den Hahn *H* ist der Zustrom des Quecksilbers nach *DCF* regulierbar.



Fig. 1261.

Bei diesem Vakuummeter lassen sich außerdem auch höhere Drucke ablesen, indem man den Niveauunterschied der Quecksilbersäulen in *F* und *B* feststellt.

Ein ähnliches Instrument (Fig. 1262) hat *v. Rheden*³⁾ angegeben, der das Steigrohr in Spiralforn angeordnet hat. Durch Drehung der Spirale in umgekehrter Uhrzeigerrichtung gelangt das Quecksilber in die Spirale und sperrt das Gas in derselben ab, bis es dann durch zwei ganze Umdrehungen in dem U-Rohr komprimiert wird. Dort wird dann die Druckdifferenz wie üblich abgelesen. Das Instrument, das durch einen Normalschliff angeschlossen wird, hat ebenso wie das von *Reiff* den Nachteil, daß

¹⁾ *Reiff*: Phys. Zeitschr. **8**. 124 (1907); Hersteller: Firma *A. Pfeiffer, Wetzlar*.

²⁾ *Von Rheden*: Phys. Zeitschr. **10**. 318 (1909); Hersteller: Firma *E. Leybolds Nachf., Köln*.

infolge der Schliffverbindung Messungen höchster Vakua nicht möglich sind.

Eine weitere Verbesserung stellt das von *Gaede*¹⁾ entworfene Manometer (Fig. 1263) dar, das gestattet, den Gasdruck innerhalb weiter Grenzen ohne besondere Umrechnung direkt an einer Skala abzulesen. Das Quecksilber wird in dem Steigrohr stets bis zu einer bestimmten Marke gehoben, die so angebracht ist, daß sie mit dem Ende der Meßkapillare in gleicher Höhe steht. An einer Skala kann dann direkt der Abstand der Quecksilberkuppe von dem geschlossenen Kapillarende abgelesen werden. Durch Vermerkung der diesbezüglichen Drucke auf der Skala gestaltet sich

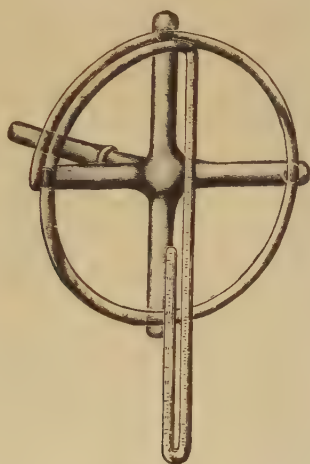


Fig. 1262.

die Benutzung besonders einfach. *Gaede* hat außerdem das Eindringen von Luft durch den Gummischlauch dadurch vermieden, daß er ihn mit einem zweiten umgab und den Zwischenraum zwischen beiden Schläuchen evakuierte.

Zuletzt hat *Boldingh*²⁾ in seinem neuen Manometer (Fig. 1264) eine glückliche Vereinigung aller vorerwähnten Verbesserungen gefunden. Auch bei ihm wird wie bei *Wohl* das Quecksilber durch den Druck der Außenluft emporgehoben und durch das Vakuum einer Wasserstrahlpumpe herabgezogen. Die Einstellung des Quecksilbers auf eine bestimmte Marke im Steigrohr wie bei *Gaede* wird mit Hilfe eines durchbohrten Ventils erreicht. In ihm steigt das Quecksilber empor, bis es zum Stehen kommt. Der

¹⁾ *Gaede*: Ann. d. Phys. **41**. 295 (1913); Hersteller: Firma *E. Leybolds* Nachf., Köln.

²⁾ *Boldingh*: Physica. **3**. 176 (1923); Hersteller: *Hanff & Buest*, Berlin.

Überlaufmeniskus reguliert genau die Höhe des Quecksilbers im Steigrohr.

Neben diesen Manometern, die alle nur Modifikationen oder Verbesserungen des *McLeod*schen Kompressionsmanometers sind, hat man verschiedentlich auch Apparate hergestellt, bei denen der Meßbereich des Manometers dadurch zu erweitern gelungen ist, daß man den Druck des in der Kapillare auf ein bestimmtes

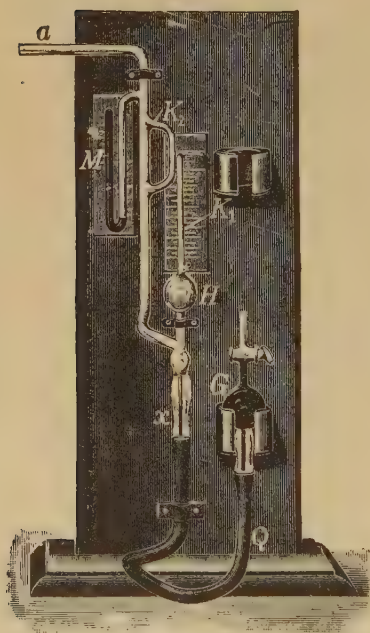


Fig. 1263.

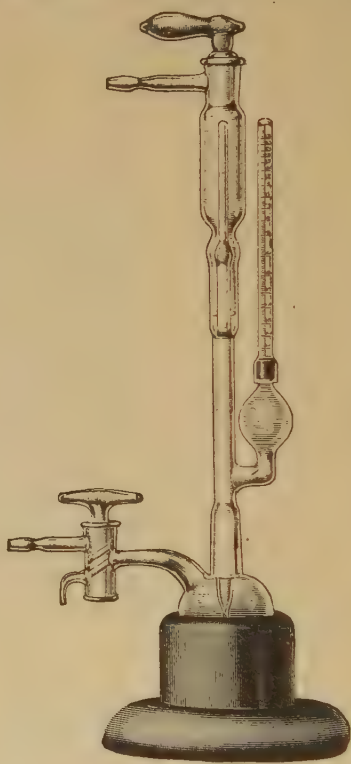


Fig. 1264.

Volumen komprimierten Gases auf andere Weise als durch Ablesung der Niveaudifferenz zweier Hg-Säulen zu messen suchte. *Pfund*¹⁾ hat ein Hitzdrahtmanometer in die Kapillare eingebaut, *Stintzing*²⁾ hat Entladungserscheinungen zur Feststellung des Druckes in der Kapillare benutzt, *Burk*³⁾ endlich hat die Schwingungen eines Quarzfadens zum gleichen Zweck gemessen. Es ist auf diese Weise gelungen, den Meßbereich des *McLeod*schen Manometers von 10^{-6} mm Hg um einige Zehnerpotenzen bis zu der Grenze von 10^{-10} mm Hg zu verschieben.

¹⁾ *Pfund*: Phys. Rev. **13**. 78 (1921).

²⁾ *Stintzing*: Zeitschr. f. physik. Chem. **108**. 70 (1923).

³⁾ *Burk*: Journ. f. physik. Chem. **31**. 591 (1927).

Eine weitere Möglichkeit, den Meßbereich des *McLeodschen* Manometers über die Grenze von 10^{-6} mm Hg zu erweitern, ist durch die Herstellung des Strömungshochvakuummeters¹⁾ (Fig. 1265) versucht worden. Mit diesem Manometer sollen Vakua bis zu 10^{-12} mm Hg zu messen sein. Das Prinzip des Apparates ist folgendes: Durch eine Kondensations-Hochvakuumpumpe wird

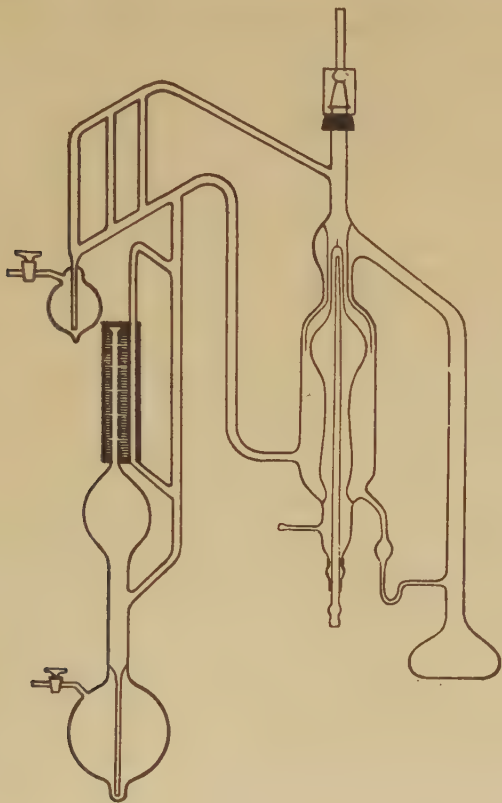


Fig. 1265.

für die Druckmessung eine Gasströmung hervorgerufen, indem aus dem Rezipienten, dessen Gasdruck gemessen werden soll, dauernd Gas gefördert und über eine als Strömungswiderstand dazwischengeschaltete geeichte Kapillare wieder in den Rezipienten hineingedrückt wird. Die durch den Reibungswiderstand in der Kapillare vor derselben hervorgerufene Druckvergrößerung ist mit dem *McLeod*-Manometer noch bequem meßbar, wenn der Druck im Rezipienten mit diesem nicht mehr gemessen werden kann. Sie steht andererseits zu diesem Druck in ganz einfacher

¹⁾ Chem.-Ztg. **49**. 96 (1925); Hersteller: Firma *Date*, Hamburg 11.

Beziehung, da sie der Größe $S_2/(S_1 - S_2)$ umgekehrt proportional ist, wenn S_1 die Sauggeschwindigkeit der Pumpe und S_2 die Durchlaßfähigkeit der Kapillare bedeuten. Durch einfache Multiplikation des im McLeod-Manometer gemessenen Druckes p_1 mit diesem Faktor, also nach der Gleichung:

$$p = p_1 \cdot S_2 / (S_1 - S_2),$$

ergibt sich der wahre Druck p im Rezipienten. Durch Einsetzen mehrerer Kapillaren, die wahlweise durch Quecksilber abgeschlossen werden können, ist es möglich, dem neuen Manometer mehrere Meßbereiche zu geben. Von Vorteil ist es, daß die Angaben des Manometers von der Natur der Gase unabhängig sind da Gase mit größerer Reibung naturgemäß auch langsamer abgesogen werden. Auch die Adsorption an den Glaswänden ist bei den Drucken, bei denen die Messung vorgenommen wird, noch ohne Einfluß auf die Ergebnisse. Mit allen auf dem Prinzip des McLeod-Manometers fußenden Apparaten teilt auch dieser den Nachteil, daß nur der Partialdruck der nicht kondensierbaren Gase in ihm gemessen werden kann, der Dampfdruck des Quecksilbers dagegen von ihm nicht erfaßt wird.

f) Druckmessungen im Hochvakuum.

Für Druckmessungen im Hochvakuum gibt es aber außer dem Prinzip des McLeod-Manometers noch verschiedene andere Gesetzmäßigkeiten, die zur Herstellung brauchbarer Manometer Anwendung gefunden haben. Alle nachstehend aufgeführten Methoden sind in physikalisch-chemischen Untersuchungen oft benutzt worden, dagegen sind sie wohl aber für biologische Untersuchungen von untergeordneter Bedeutung, da eine genaue Messung so kleiner Drucke nur in Ausnahmefällen in Frage kommt. Aus diesem Grunde sei hier von einer eingehenden Beschreibung der verschiedenen Manometer abgesehen und nur eine kurze Aufzählung dieser verfeinerten Druckmeßmethoden gegeben. Außerdem sei an dieser Stelle auf die Bücher von Goetz¹⁾ und Dushman²⁾ über Hochvakuumtechnik verwiesen, in denen die nachstehenden Apparate eine ausführliche Darstellung und Erklärung gefunden haben.

Für die Manometer zur genauen Druckbestimmung bei sehr kleinen Drucken ergibt sich folgende Unterteilung:

1. Die Gasreibungsmanometer. Bei ihnen wird durch Bestimmung der äußeren Reibung auf den im Meßraum

¹⁾ Goetz: Physik und Technik des Hochvakuums. Braunschweig 1926, Fr. Vieweg & Sohn. 2. Aufl.

²⁾ S. Dushman: Die Grundlagen der Hochvakuumtechnik. Berlin 1926. J. Springer.

herrschenden Druck geschlossen. Da die äußere Reibung aber erst eine eindeutige Beziehung zum Druck annimmt, wenn die innere Reibung der Gase verschwunden ist, sind alle auf dieser Gesetzmäßigkeit beruhenden Manometer erst bei Drucken unterhalb 10^{-3} mm zur Druckmessung zu gebrauchen. Im einzelnen sind folgende verschiedene Arten ausgearbeitet worden:

a) Die Dämpfungsmanometer, bei denen die Dämpfung, die eine schwingende Scheibe in dem Gase von unbekanntem Druck durch die Reibung erfährt, als Druckmaß benutzt wird. Man bestimmt aus dem Quotienten der Differenz zweier aufeinanderfolgenden Schwingungsamplituden das Dämpfungsdekrement und kann nach einer von *Shaw* abgeleiteten Gesetzmäßigkeit das logarithmische Dämpfungsdekrement direkt proportional dem Druck setzen.

Kundt und *Warburg*¹⁾, *Sutherland*²⁾, *Shaw*³⁾ und *Hoog*⁴⁾ haben sich eingehend mit dieser Frage beschäftigt und auf dieser Grundlage Manometer entworfen.

b) Die Quarzfadenmanometer, bei denen die Dämpfung eines im Meßraum angebrachten und durch Anklopfen in Schwingung versetzten Quarzfadens als Druckmaß dient. Diese zuerst von *Langmuir*⁵⁾ beobachtete Erscheinung wurde von *Haber* und *Kerschbaum*⁶⁾ nach eingehender Untersuchung als brauchbar zur Druckmessung gefunden. Auch *Coolidge*⁷⁾ hat ein Manometer nach diesem Prinzip benutzt. Ein besonderer Vorteil der Quarzfadenmanometer besteht in der Unangreifbarkeit des Quarzes gegenüber Gasen und Dämpfen. Dieser Umstand hat ihre Verwendung in manchen Fällen als notwendig erwiesen, wo Glas- und Quecksilbermanometer nicht brauchbar waren.

c) Die Molekularmanometer, bei denen der Grad der Drehung, den eine Scheibe durch eine zweite, in rasche Bewegung versetzte, durch Bewegungsübertragung erfährt, zur Druckmessung verwendet wird. Die sich mit dieser Frage befassenden Arbeiten stammen von *Langmuir*⁸⁾, *Timiriazeff*⁹⁾ und *Dushman*¹⁰⁾.

1) *Kundt* und *Warburg*: *Wiedemanns Ann.* **158**. (1876).

2) *Sutherland*: *Phil. Mag.* **43**. 83 (1897).

3) *Shaw*: *Proc. Phys. Soc. London.* **29**. 171 (1917).

4) *Hoog*: *Proc. Amer. Acad.* **42**. 115 (1906); **45**. 3 (1909).

5) *Langmuir*: *Journ. Amer. Chem. Soc.* **35**. 107 (1913).

6) *Haber* und *Kerschbaum*: *Zeitschr. f. Elektrochem.* **20**. 296 (1914).

7) *Coolidge*: *Journ. Amer. Chem. Soc.* **45**. 1637 (1923).

8) *Langmuir*: *Phys. Rev.* **1**. 337 (1913).

9) *Timiriazeff*: *Ann. d. Phys.* **40**. 97 (1913).

10) *Dushman*: *Journ. of Chem. Soc.* **35**. 105 (1913).

2. Die Manometer nach dem Radiometerprinzip. Bei diesen Manometern wird die Einwirkung von Licht und Wärme auf einem im Druckmeßraum aufgehängtes Glimmerflügelpaar und der Einfluß der Gasverdünnung auf die hier bestehende Gesetzmäßigkeit beobachtet, und daraus auf den herrschenden Druck geschlossen. Von *Knudsen*¹⁾, *v. Angerer*²⁾, *Woodrow*³⁾ und *Shrader* und *Sherwood*⁴⁾ sind diese Erscheinungen theoretisch und praktisch durchgearbeitet, und darauf fußend, Manometer entworfen worden.

3. Die Widerstandsmanometer. Bei ihnen dient die Abhängigkeit des Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten der Gase vom Druck als Grundlage der Druckmessung. Es sind hier die Manometer von *Rohn*⁵⁾, *Pirani*⁶⁾, *Hale*⁷⁾ und auch von *Pfund*⁸⁾, der wie oben bereits erwähnt, ein Widerstandsmanometer in die Kapillare eines McLeod-Manometers einbaute, zu nennen.

4. Die Ionisationsmanometer. Bei diesen wird aus der Anzahl der durch Elektronenstoß erzeugten positiven Ionen auf den Druck geschlossen.

g) Glas- und Quarzspiralanometer.

Von Manometern zur Messung von Drucken unter 1 Atm. sind nur noch die auf dem Prinzip der *Bourdonschen* Spirale beruhenden Glas- und Quarzmanometer erwähnenswert. Das erste derartige auch für kleine Drucke brauchbare Instrument ist von *Ladenburg* und *Lehmann*⁹⁾ beschrieben worden. Das eigentliche Manometer (Fig. 1266) besteht aus einem halbkreisförmigen flachen Rohr, dessen Ende zu einer Zeigerspitze *A* ausgezogen ist. *B* ist ein dünner, mit dem Manometer verblasener Glasstab, dessen Endpunkt als Nullmarke dient. Zur besseren Beobachtung mittels Mikroskops werden beide Enden umgebogen und zu Spitzen ausgezogen. Es ist notwendig, beides, Manometer und Mikroskop, auf derselben Grundplatte zu befestigen, da sonst leicht Fehler durch Parallaxe entstehen können. Durch den auf das Rohrinneire wirkenden Druck wird das Rohr gestreckt. Der Ausschlag betrug bei diesen Manometern je nach der Güte 2 bis 4 mm für einen

¹⁾ *Knudsen*: Ann. d. Phys. **32**. 809 (1910).

²⁾ *Von Angerer*: Ann. d. Phys. **41**. 1 (1913).

³⁾ *Woodrow*: Phys. Rev. **4**. 491 (1914).

⁴⁾ *Shrader* und *Sherwood*: Phys. Rev. **12**. 70 (1918).

⁵⁾ *Rohn*: Zeitschr. f. Elektrochem. **20**. 539 (1914).

⁶⁾ *Pirani*: Verh. Deutsch. Phys. Ges. **8**. 686 (1906).

⁷⁾ *Hale*: Trans. amer. Electroch. Soc. **20**. 243 (1911).

⁸⁾ *Pfund*: Phys. Rev. **18**. 78 (1921).

⁹⁾ *Ladenburg* und *Lehmann*: Ber. d. Deutsch. phys. Ges. **4**.; Verh. Deutsch. Phys. Ges. **8**. 20 (1906).

Druckunterschied von 760 mm. Da ein Mikroskop mit einem Okularmikrometer benutzt wurde, das $\frac{1}{400}$ mm direkt abzulesen gestattete, entsprach einem Teilstrich etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 mm Hg. Da die Bahn des beobachteten Punktes keine absolute Gerade ist, so ist der gemessene Ausschlag dem Druck nicht vollkommen proportional. Die größte Abweichung von der Geraden zeigt diese Bahn beim Beginn der Bewegung aus der Ruhelage innerhalb der ersten 100 mm Druckdifferenz. Im weiteren Verlauf wird die Abweichung geringer und bei Benutzung des Instrumentes innerhalb eines kleinen Meßbereiches von etwa 100 mm Druckdifferenzen liegen die Fehler, die man durch die Annahme einer linearen Abhängigkeit begeht, innerhalb der Beobachtungsgrenzen, d. h. sie

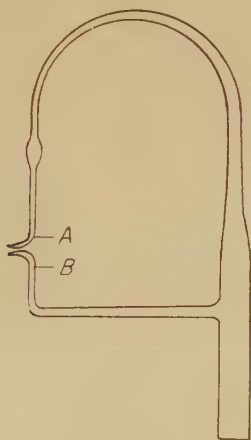


Fig. 1266.

betragen nicht mehr als $\frac{1}{2}$ mm Hg. Macht man dieselbe Annahme in dem Meßbereich einer ganzen Atmosphäre, so können die Fehler bis zu 3 mm Hg betragen. In diesem Falle ist es also notwendig, das Instrument vorher zu eichen, und zwar müssen diese Eichkurven für jedes einzelne Instrument aufgestellt werden, da die nicht immer gleiche Form des Manometers und die Art des verwandten Glases Verschiedenheiten bedingen. Zur Benutzung bei sehr verschiedenen Temperaturen ist ebenfalls eine vorherige Eichung erforderlich; kleinere Temperaturdifferenzen von 3 bis 4° ergaben keine meßbaren Abweichungen. Die Empfindlichkeit läßt sich durch Anwendung einer Spiegelablesung bedeutend vergrößern.

Bodenstein¹⁾ hat ein gleiches Instrument anstatt aus Glas aus Quarz anfertigen lassen und dadurch Messungen bis 550° ermöglicht. Oberhalb dieser Temperatur sind derartige Manometer,

¹⁾ Bodenstein: Zeitschr. f. Elektrochem. 14. 544 (1908).

wie sie auch von *Preuner und Schupp*¹⁾, *Preuner und Brockmöller*²⁾, *Johnson*³⁾, *Stock und Gibson*⁴⁾, *Smits und Bockhorst*⁵⁾ in teilweise abgeänderter Form (Fig. 1267) konstruiert und verwendet worden sind, nur als Nullinstrumente zu verwenden, d. h. das Manometer wird immer auf dieselbe Nullage durch Druckausgleich eingestellt und der Druck an einem gewöhnlichen Manometer an anderer Stelle gemessen. Der Vorteil dieser Glas- und Quarzmanometer ist die Verwendungsmöglichkeit bei hohen Temperaturen und ihre Benutzung bei Gasen, die Quecksilber angreifen oder aus anderen

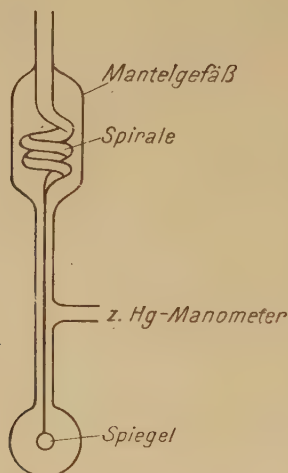


Fig. 1267.

(Aus *Johnson: Zeitschr. f. phys. Chem.* **61**, 459.)

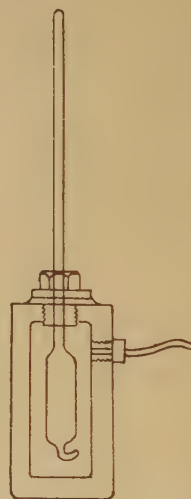


Fig. 1268.

Gründen die Verwendung von Flüssigkeitsmanometern ausschließen. Auch zur Messung von Dampfdrücken ist das Glas-spiralmanometer häufig in Gebrauch gewesen.

Eine Übersicht über alle zur Messung von Drücken unterhalb 1 Atm. gebräuchlichen Manometer gibt die nebenstehende Tabelle, die in Anlehnung an eine ähnliche in dem Buch von *Goetz* aufgestellt ist.

4. Die Messung von Gasdrücken oberhalb einer Atmosphäre.

Zur Messung von Drücken oberhalb 1 Atm. sind Manometer, die auf der Messung der Länge von Flüssigkeitssäulen beruhen,

¹⁾ *Preuner und Schupp: Zeitschr. f. phys. Chem.* **63**, 129 (1910).

²⁾ *Preuner und Brockmöller: Zeitschr. f. physik. Chem.* **81**, 129 (1913).

³⁾ *Johnson: Zeitschr. f. physik. Chem.* **61**, 457 (1908).

⁴⁾ *Stock, Gibson und Stamm: Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* **45**, 3527 (1912).

⁵⁾ *Smits und Bockhorst: Zeitschr. f. physik. Chem.* **91**, 249 (1916).

TABELLE 3.

Manometerart	Konstruktionsmerkmale	Verwendungsmerkmale	Verwendungsgebiet		Eichung	Ablesung
			von mm	bis mm		
1. Hebermanometer a) offen b) geschlossen	U-Rohr, Ablesen einer Flüssigkeitssäule	Alle Drucke, Druckdifferenzen	Atm.-Druck 250	1	absolut	direkt Skala
2. Spezialmanometer a) Mikrometer (Hering) b) Differentialbarometer (Sched u. Heuse)	Verfeinerung der Ablesung durch elektrischen Kontakt Verfeinerung der Ablesung auf optischem Wege	Druckdifferenzen (messen nur Partialdruck d. nicht kondensierbaren Gase und Dämpfe; unabhängig von der Gasart)	Atm.-Druck	10^{-3}	absolut	halb indirekt
3. Mechanische Manometer a) Bourdonspirale b) Membranmanometer	Elastisches Rohr Elastische Membran	Totaldruck für alle Gase und Dämpfe Druckdifferenzen	Atm.-Druck	$3 \cdot 10^{-1}$ zirka 10^{-3}	empirisch	direkt Skala
4. McLeod-Manometer a) einfaches b) nach Reiff, Gaede, v. Rueden c) nach Boldingh d) nach Pfund e) nach Stintzing f) nach Burk g) Strömungsmanometer „Date“	Vergleich der Kompression mit Raum bekannten Volumens Wie a doch vereinfachte Einstellung Verkürzung der Meßdauer Messen mit Hitzdrahtmanometer Messen der Entladungsform Messen mit Quarzfaden Messen künstlich erzeugten Staudruckes mit McLeod	wie 2.	je nach Bauart (zirka 10)	10^{-5} 10^{-9} 10^{-7}	absolut empirisch	direkt halb indirekt
5. Gasreibungsmanometer a) Dämpfungsmanometer b) Quarzfadenmanometer c) Molekularmanometer	Dämpfung schwingender Scheiben Dämpfung schwingenden Fadens Übertragung eines Drehmomentes durch äußere Reibung	Totaldruck, doch Angaben abhängig von der Gasart	$5-10^{-3}$ (Beginn der Molekularströmung)	zirka 10^{-4} zirka 10^{-4} zirka 10^{-7}	absolut halb absolut empirisch	direkt
6. Radiometer	Reaktionsdruck beschleunigter Moleküle			10^{-6} bis 10^{-8}	empirisch	
7. Widerstandsmanometer	Bestimmung von Konvektionsströmen		zirka 10^{-1}	10^{-4} bis 10^{-9}	empirisch	indirekt
8. Ionisationsmanometer	Messung der Ionisierung im Entladungsraum		10^{-3} bis 10^{-5}	10^{-7} bis 10^{-10}	absolut oder empirisch	

für den allgemeinen Gebrauch nicht mehr geeignet, da diese Manometer bald eine Länge erreichen, die eine bequeme Handhabung ausschließen. Gelegentlich sind zwar Quecksilbermanometer von beträchtlicher Länge für besondere Zwecke hergestellt und benutzt worden, doch dürfte es sich in Laboratorien von vornherein verbieten, Manometer zu verwenden, die länger als 2 bis 3 *m* sind.

Man hat sich hier geholfen, indem man ein System hintereinander geschalteter Quecksilberhebermanometer herstellte, bei dem immer die obere Kammer des einen Manometers mit der unteren des nächsten in Verbindung stand und Wasser oder komprimierte Luft als Drucküberträger diene. Durch die infolgedessen notwendige Ablesung der vielen Flüssigkeitssäulen gestaltet sich ihre Verwendung recht umständlich und büßt an Genauigkeit ein.

a) Kompressionsmanometer.

Bequemer ist die Benutzung des Kompressionsmanometers (Fig. 1268). Dieses gleicht in seinem Aussehen dem Barometer und besteht wie dieses aus einem oben geschlossenen, starkwandigen, mit einer Teilung versehenen Rohr, das unten in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäß taucht. Das Volumen des Rohres, das ebenso wie das Volumen der einzelnen Rohrabschnitte durch genaue Ausmessung vorher bestimmt worden ist, und der Inhalt des Gefäßes richtet sich nach dem Druckbereich, in dem die Druckmessungen ausgeführt werden sollen. Man füllt das Rohr bis zu einem bestimmten Volumen bei bestimmtem Druck und Temperatur mit Wasserstoff, indem in das mit Quecksilber gefüllte Rohr reiner Wasserstoff eingeleitet und das verdrängte Quecksilber zur genauen Volumenbestimmung des Wasserstoffes gewogen wird. Dann wird das Rohr durch eine verkittete Schraube in den eisernen, mit Quecksilber gefüllten Zylinder eingesetzt. Dieser steht wiederum durch ein Ansatzstück mit dem Raum in Verbindung, dessen Druck gemessen werden soll. Durch Ablesen des Quecksilberstandes in dem Glasrohr mit Hilfe eines Mikroskops kann man dann das Volumen v bestimmen, auf das der Wasserstoff durch den im Zylinder herrschenden Druck komprimiert worden ist. Daraus wieder kann man den Druck p berechnen, unter dem das Instrument steht, und zwar nach folgender Gleichung:

$$p = \frac{1}{v/V_0 - 0.00069}$$

V_0 ist das auf den Druck von 760 *mm* Hg reduzierte Anfangsvolumen V , das bei dem Füllen mit Wasserstoff bei einem bestimmten Druck abgelesen wurde. Voraussetzung für die Gültigkeit der obigen Gleichung ist, daß die Bestimmung von v und V_0

bzw. V bei derselben Temperatur geschieht. Um Temperaturänderungen während der Messung auszuschließen, umgibt man das Meßrohr zweckmäßig mit einem Wassermantel, da der Einfluß der Temperatur nur durch umständliche Korrekturen bei der Druckberechnung ausgeschaltet werden kann.

Weiter hat *Regnault*¹⁾ ein Manometer entworfen, das bei einem Meßbereich bis zu 30 Atm. mit der Genauigkeit des einfachen Quecksilbermanometers die Drucke abzulesen gestattet und doch noch einfach zu handhaben ist. Bezüglich der Einzelheiten sei an dieser Stelle nur auf die Literatur verwiesen.

b) Druckwaage.

Auf dem Prinzip der hydraulischen Presse beruht die Druckmessung bei der Druckwaage (Fig. 1269), bei der der Druck in

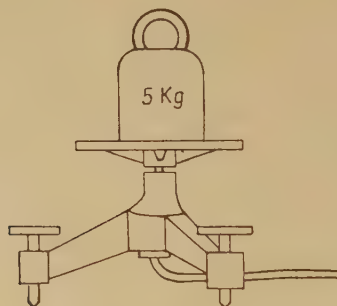


Fig. 1269.

Gewichtseinheiten bestimmt wird. Die Druckwaage besteht aus einem sorgfältig abgedrehten Zylinder, der gut passend in die Bohrung eines Hohlkörpers eingeschliffen ist. Auf dem Zylinder ruht eine kreisförmige Platte, auf die Gewichte gelegt werden. Der unter dem Zylinder befindliche Hohlkörper wird mit einem schwerflüssigen Öl gefüllt, das dem zu messenden Druck ausgesetzt wird. Der Zylinder muß um seine Achse frei drehbar sein und erhält zur Verminderung des Reibungswiderstandes eine Drehbewegung. Es muß auch bei der Belastung darauf geachtet werden, daß diese gut zentriert aufgesetzt wird, damit der Zylinder in keiner Lage in dem Hohlkörper klemmt. Zu diesem Zweck sind auf der Platte konzentrische Kreise eingezeichnet. Die geeignete Belastung zum Ausgleich des bei k durch eine kupferne oder stählerne Kapillare zugeführten zu messenden Druckes erkennt man daran, daß der Zylinder dann gerade nur leicht hochgehoben wird und nur eine

¹⁾ *Regnault: Poggendorfs Ann.* 1871. S. 143.

kleine Drehbewegung ausführt. Der Druck p in Atmosphären berechnet sich dann nach der Formel:

$$p = \frac{g}{1033 \cdot q}$$

worin g das Gewicht des Zylinders samt Platte und darauf ruhenden Gewichten in Grammen und q der Querschnitt des Zylinders $= \pi \cdot r^2$ ist.

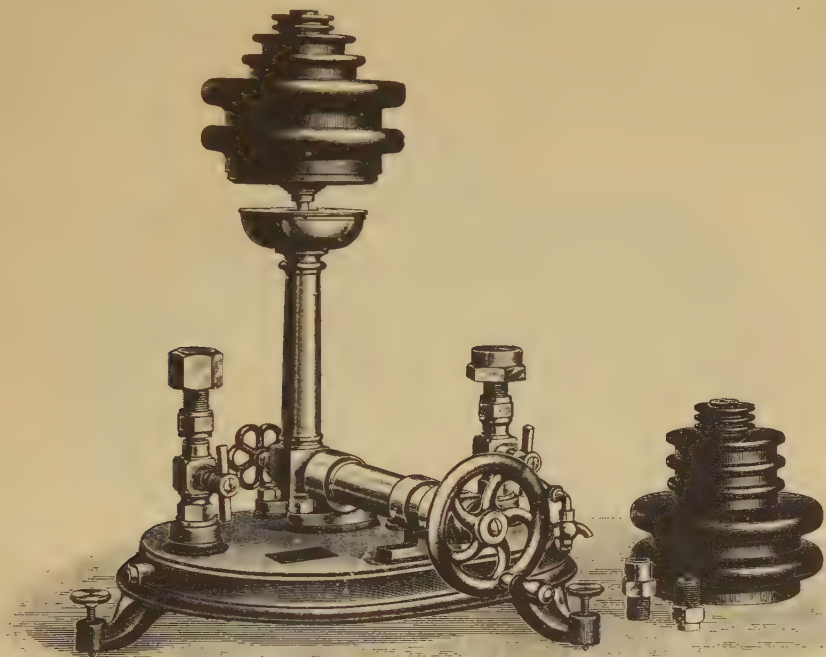


Fig. 1270.

Eine auch von *Cohen*¹⁾ benutzte Form in besserer Ausführung zeigt Fig. 1270²⁾, die auch benutzt wird, um die nachstehend beschriebenen Hochdruckmanometer zu eichen und zu prüfen.

c) Federmanometer.

Die gewöhnliche und bequemste, dafür aber weniger genaue Art der Messung von hohen Drucken ist die Benutzung von Federmanometern³⁾. Die Bedienung dieser Manometer gestaltet sich sehr einfach, und im allgemeinen dürfte bei der Bestimmung

¹⁾ *Cohen*: Zeitschr. f. physik. Chem. **75**. 5 (1911).

²⁾ Hersteller: Firma *Schäffer* und *Budenberg*, Magdeburg-Buckau.

³⁾ Hersteller: Fa. *Schäffer* und *Budenberg*, Magdeburg-Buckau.

größerer Drucke auch eine allzu große Genauigkeit nicht erforderlich sein. Von den Federmanometern werden zwei Arten unterschieden: Die Röhrenfedermanometer und die Plattenfedermanometer.

a) Die Röhrenfedermanometer (Fig. 1271 *a* und *b*) enthalten im Innern eine ringförmig (Fig. 1271 *a*) oder halbkreisförmig (Fig. 1271 *b*) ausgebildete *Bourdonsche* Spirale aus einer Metallegierung oder aus Stahlblech. Wenn auf das Innere dieser meist mit Paraffinöl gefüllten Spiralen ein Druck ausgeübt wird, so streckt sich der Körper und das freie Ende führt eine dem Druck annähernd proportionale Bewegung aus. (Es ist dies die gleiche Erscheinung, die auch bei den Glas- und Quarzspiralanometern zur Druckmessung verwendet wird.) Diese Bewegung wird durch

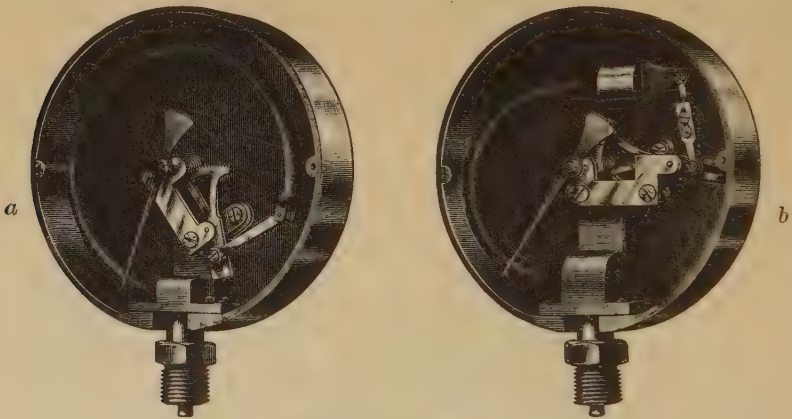


Fig. 1271 *a* und *b*.

einen Zahnkranz und Fühlhebel auf einen Zeiger übertragen, der sie auf einer empirischen Skala anzeigt. Der tote Gang des Zeigers wird durch eine Gegenfeder aufgehoben. Durch Verlängerung des Zeigers und Ablesung mittels Lupe oder Mikroskops kann die Genauigkeit der Druckablesung vergrößert werden.

b) Bei den Plattenfedermanometern (Fig. 1272) wird die Durchwölbung, die eine Stahlplatte durch den auf ihr lastenden Druck erfährt, in ähnlicher Weise wie bei den Röhrenfedermanometern auf eine empirische Skala übertragen und dort der Druck abgelesen.

Beide Manometerarten müssen empirisch (meist mit Hilfe der Druckwaage) geeicht und öfters nachgeprüft werden. Durch Ausführung der Eichung, zunächst mit steigendem und dann mit fallendem Druck, läßt sich der Einfluß der elastischen Nachwirkung auf den Druck feststellen.

5. Die Messung von Druckunterschieden.

Die Messung geringer Druckunterschiede hat noch einige besondere Formen von Manometern veranlaßt, denen hier noch ein eigener Abschnitt gewidmet sei.

Der einfachste für diese Zwecke hergestellte Apparat ist die *Töplersche Libelle*¹⁾ (Fig. 1273). Sie ist im wesentlichen ein gewöhnliches zweischenkeliges Manometer, dessen Schenkel aber nahezu horizontale Lage haben. Als Füllflüssigkeit wird nur selten Quecksilber benutzt, in den meisten Fällen dient dazu Petroleum oder Xylol. Die Verschiebung, die der gewöhnlich in der Biegung

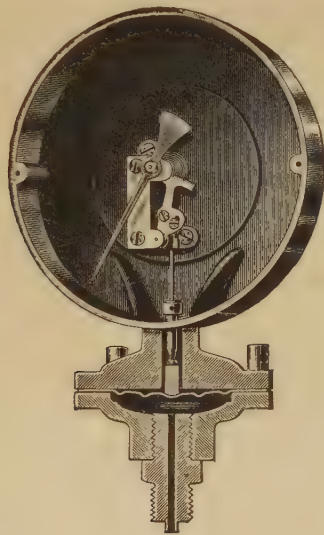


Fig. 1272.

stehende kleine Flüssigkeitstropfen erfährt, wenn auf beiden Seiten des Manometers ein Druckunterschied auftritt, wird nicht direkt abgelesen, sondern durch Neigung des Tischchens, auf dem das Manometer befestigt ist, kompensiert. An einer geteilten Mikrometerschraube, mit deren Hilfe die Rückbewegung der Flüssigkeit in ihre alte Lage vollzogen wird, kann dann der Druck abgelesen werden, nachdem man vorher empirisch die Umdrehung der Mikrometerschraube auf Drucke geeicht hat.

Eine andere Methode zur Messung kleiner Druckunterschiede beruht auf dem Prinzip, bei einem U-förmigen Manometer nicht die Höhendifferenz der Flüssigkeitssäulen, sondern das durch den geringen Überdruck bewegte Flüssigkeitsvolumen zu bestimmen.

¹⁾ *Töpler*: *Wiedemanns Ann.* 56. 609 (1895).

Bei dem Manometer von *Henry*¹⁾ (Fig. 1274) wird diese Volumenbestimmung dadurch ermöglicht, daß zwischen die beiden Schenkel des U-Manometers ein horizontales, kapillares Rohr dazwischengeschaltet wird, wie es die Abbildung wiedergibt. In diesem Kapillarrohr befindet sich zwischen den beiden Flüssigkeitssäulen in den Schenkeln *A* und *B* eine Luftblase *C*. (Bei Füllung des Manometers mit Quecksilber benutzt man ein Öl zur Herstellung der

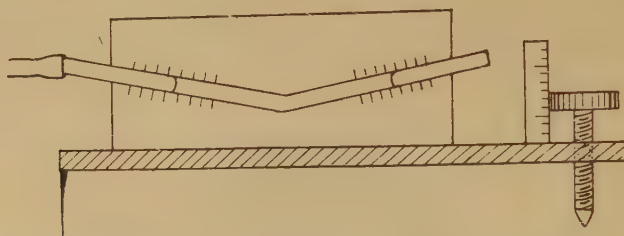


Fig. 1273.

Blase.) Wird auf die Flüssigkeit in *A* ein Überdruck ausgeübt, so wird durch den Eintritt des verdrängten Flüssigkeitsvolumens, das nur eine geringe Niveausenkung in *A* zur Folge hat, die Luftblase *C* nach *B* hin verschoben. Diese Verschiebung läßt sich an einer Längenskala bequem ablesen. Bei einer bestimmten

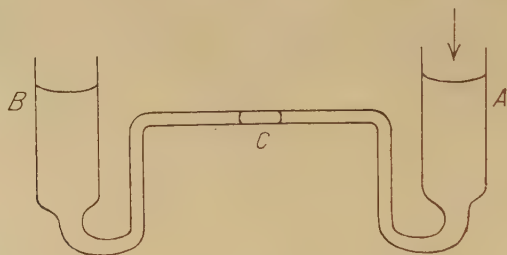


Fig. 1274.

Manometerflüssigkeit und konstanter Temperatur hängt die Empfindlichkeit des Manometers nur vom Verhältnis der beiden Röhrenquerschnitte, dem Quotienten aus dem großen und dem kleinen Rohrquerschnitt ab.

Auf ganz ähnlichem Prinzip beruht das Differentialmanometer von *Smits*²⁾ (Fig. 1275). Bei diesem ist die Biegung des langen Kapillarrohres bis zu den Teilstrichen mit wasserhaltigem Anilin gefüllt, darüber ist anilingesättigtes Wasser geschichtet, das durch eine dünne Schicht Erdnußöl gegen Verdampfung geschützt ist. Wenn hier in *A* ein geringer Überdruck gegenüber *B* herrscht,

¹⁾ *Henry*: Compt. rend. **155**. 1078 (1913).

²⁾ *Smits*: Zeitschr. f. physik. Chem. **39**. 385 (1902).

verschieben sich die Schichtgrenzen im Kapillarrohr in Abhängigkeit von dem Querschnittsverhältnis der Rohre (m) und der Dichte des Wassers (d_w) und des Anilins ($d_a = 1.03$). Der Empfindlichkeitsfaktor wird durch die Formel

$$d_a - \frac{l}{m} \cdot d_w$$

ausgedrückt. Die Empfindlichkeit des Instrumentes hängt also im wesentlichen von der Differenz zwischen d_w und d_a ab. Wenn diese Differenz (bei Anilin und Wasser = 0.03) durch Verwendung

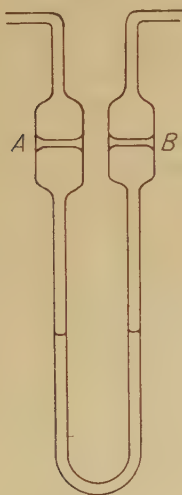


Fig. 1275.



Fig. 1276.

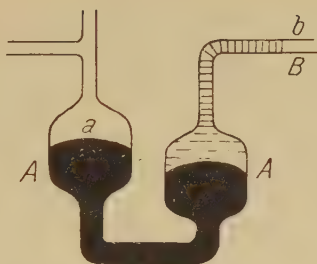


Fig. 1277.

(Aus Drucker: Zeitschr. f. phys. Chem.
90. [1915].)

eines Stoffes mit geringerem spezifischem Gewicht noch verringert wird, ist es möglich, eine noch größere Empfindlichkeit zu erreichen. Immerhin ist es dem Hersteller gelungen, bei einem Querschnittsverhältnis von $m = 160$ dem Empfindlichkeitsfaktor die Größe 30 zu geben, d. h. 1 mm Wasserüberdruck (= 0.075 mm Hg) ergibt einen Ausschlag von 30 mm am Manometer. Es läßt sich also mit dem beschriebenen Manometer eine Empfindlichkeit und Genauigkeit von 0.00025 mm Hg erreichen.

Kleine Druckunterschiede kann man außerdem dadurch meßbar machen, daß eine Form des U-Manometers gewählt wird, bei der eine Erhöhung der Empfindlichkeit durch fast horizontale Lage des einen Schenkels eintritt. Der senkrecht stehende Manometerschenkel besteht bei diesen Apparaten¹⁾ (Fig. 1276) aus einem

¹⁾ Hersteller: Firma *R. Fuess*, Berlin-Steglitz.

größeren Gefäß, der andere dagegen aus einem dünnen kalibrierten Meßrohr, so daß die Flüssigkeitsschwankungen im Gefäß nahezu gleich Null sind und der volle, dem zu messenden Druck entsprechende Ausschlag im Meßrohr erfolgt. Dieser Ausschlag wird durch die geneigte Anordnung des Meßrohres noch vergrößert und beträgt je nach dem gewählten Neigungswinkel ein Vielfaches des Meßdruckes. Durch Wahl verschiedener Manometerflüssigkeiten ist es außerdem möglich, die Meßbereiche des Apparates weiterhin zu variieren.

*Drucker, Jimeno und Kangro*¹⁾ haben eine, dem eben beschriebenen Instrument ganz ähnliche Konstruktion verwendet, die sie als horizontales Huygens-Manometer bezeichnen (Fig. 1277). Das Huygens-Manometer in seiner ursprünglichen Form verband den Vorteil, daß die Dämpfe und Gase nur mit Quecksilber in Berührung kommen, mit der Empfindlichkeit eines Ölmanometers. Die Empfindlichkeit eines gewöhnlichen Huygens-Manometers läßt sich aber nicht über den Wert treiben, der einem mit derselben Flüssigkeit gefüllten einfachen Manometer zukommt, ist vielmehr stets etwas kleiner. Man kann sie aber beliebig steigern, wenn man den einen Schenkel horizontal legt. In diesem Falle hängt die Empfindlichkeit nur vom Querschnittsverhältnis des engen und weiten Teiles ab. Bei dem benutzten Instrument hatte Gefäß *A* einen Durchmesser von 26 cm, Rohr *B* einen solchen von zirka 1.5 mm, so daß bei genau horizontaler Lage von *B* 1 mm-Quecksilberdruck 150 mm Ausschlag in *B* entsprochen hätte. Die erzielten Ausschläge waren etwas geringer, hauptsächlich weil genaue Horizontalausrichtung nicht vorgenommen wurde, und bewegten sich um 130 mm im Durchschnitt. Zur Füllung wurde luftfreie Nonylsäure verwendet, weil diese ziemlich große Fluidität und kleinen Dampfdruck hat, wodurch die Wahl eines geringen Durchmessers von *B* und die Vermeidung einer genauen Temperaturregulierung des Rohres ermöglicht wurde.

Die verschiedenen Differentialmanometer, wie sie in der biologischen Gasanalyse Verwendung finden, sind an anderer Stelle dieses Handbuches²⁾ beschrieben; es braucht hier also nur darauf verwiesen werden.

III. Strömungsmanometer.

Die zu Messungen speziell an strömenden Gasen konstruierten Manometer dienen in der Regel zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit, nicht des eigentlichen Gasdruckes, sie werden aber wegen des engen Zusammenhanges mit den Manometern

¹⁾ *Drucker, Jimeno und Kangro*: Zeitschr. f. physik. Chem. **90**. 518 (1915).

²⁾ *Abderhalden*, Abt. IV, Teil 10.

für ruhende Gase auch hier in diesem Teil des Werkes besprochen. Für reine Druckmessungen an strömenden Gasen sind die gewöhnlichen Manometer verwendbar.

Als Strömungsgeschwindigkeit bezeichnet man die Gasmenge in Kubikzentimetern (Litern, Kubikzentimeter), die den Rohrquerschnitt in einer Sekunde (Minute, Stunde) passiert. Je nach der Stärke des Gasstromes wählt man die Maßeinheiten, die handliche Zahlengrößen ergeben; ganz hohe Geschwindigkeiten wird man z. B. in Kubikmetern pro Sekunde, ganz kleine in Kubikzentimetern pro Minute usw. ausdrücken. Streng genommen müßte man die Strömungsgeschwindigkeit noch auf eine Flächeneinheit des durchströmten Rohrquerschnittes beziehen, aus praktischen Gründen verzichtet man aber darauf.

Für die Messung niedriger und hoher Strömungsgeschwindigkeiten kommen verschiedene Prinzipien zur Anwendung. Für

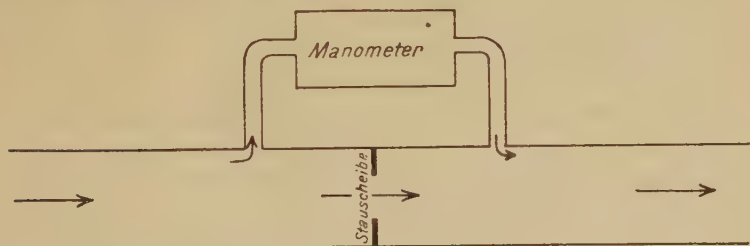


Fig. 1278.

Strömungsgeschwindigkeiten bis etwa 300 l pro Stunde werden im allgemeinen die Konstruktionen zu verwenden sein, bei denen das zu messende Gas eine Kapillare durchströmt, vorausgesetzt, daß es sich nicht um verschmutzte Gase handelt. Diese Apparate seien im folgenden als Differential-Strömungsmanometer bezeichnet. Bis zu ganz hohen Strömungsgeschwindigkeiten geht der Meßbereich der großen Typen des sogenannten „Rotamessers“, während die kleinen auch geringe Strömungsgeschwindigkeiten bis herab zu etwa 0.1 l pro Stunde zu messen erlauben sollen. Hohe Geschwindigkeiten lassen sich aber auch oft mit Strömungsmessern für geringe Geschwindigkeiten messen, wenn man diese in Nebenschluß legt, also analog der Gefplogenheit bei elektrischen Strommessungen. Es ist dabei in das Hauptrohr eine Stauscheibe einzubauen, die zwischen Ein- und Ausströmöffnung des Manometers liegen muß. Fig. 1278 zeigt schematisch diese Anordnung. Die Größe der inneren Öffnung dieser Scheibe hat sich nach der Stärke des zu messenden Gasstromes und nach dem Meßbereich des verwendeten Manometers zu richten. Das Manometer muß hier für jeden einzelnen

Fall besonders geeicht werden, da eine Berechnung zu unsicher, wenn nicht unmöglich ist.

1. Differential-Strömungsmanometer.

Bei diesen Apparaten wird die Druckdifferenz, die zwischen den Enden einer von dem zu messenden Gas durchströmten Kapillare entsteht, zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit benutzt. Beide Größen hängen in gesetzmäßiger Weise voneinander ab; es gilt dabei weitgehend das sogenannte *Poiseuillesche* Gesetz, das seinen Ausdruck in der Formel

$$\gamma = \frac{\pi \cdot H \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot L}$$

findet. Die darin vorkommenden Größen sind:

H = Druckdifferenz zwischen Anfang und Ende der Kapillare,

r = Radius der Kapillare,

L = Länge der Kapillare,

η = innere Reibung des Gases im C.G.S.-System,

γ = durchströmende Gasmenge in Kubikzentimetern pro Sekunde.

Die Formel besagt also, daß unter sonst gleichbleibenden Umständen die durchströmende Gasmenge proportional dem Druckabfall in der Kapillare ist. Die Messung dieses Druckabfalles erfolgt am bequemsten und genauesten mittels eines Differentialmanometers. Apparate nach diesem Prinzip sind beschrieben von *Edelmann*¹⁾, *Just* und *Kauko*²⁾, *Ubbelohde*³⁾, *Normann*⁴⁾, *Scheel* und *Heuse*⁵⁾, *Bodenstein* und *Wachenheim*⁶⁾ und *Riesenfeld*⁷⁾. In die Praxis eingeführt haben sich die Ausführungsarten nach *Normann*, *Ubbelohde* und *Riesenfeld*. Diese werden im folgenden zunächst der Reihe nach einzeln geschildert, während die Eichung, Korrekturen bei der Messung und ähnliches, was für alle drei gilt, in einem besonderen Abschnitt abgehandelt werden.

a) Strömungsmesser nach *Normann*⁸⁾.

Für Messungen, die keinen Anspruch auf besondere Genauigkeit machen, genügt der Apparat nach *Normann* (Fig. 1279). In vielen Fällen wird er wegen seiner Billigkeit den beiden anderen

¹⁾ Meteorol. Zeitschr. 1896.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 76. 609 (1911).

³⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 19. 32 (1913).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 45. 975 (1921).

⁵⁾ Ann. d. Phys. (4.) 37. 85 (1917).

⁶⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 51. 265 (1918).

⁷⁾ Chem.-Ztg. 42. 510 (1918); Journ. f. Gasbel. 1918. Nr. 52; Zeitschr. f. kompr. u. flüssige Gase. 21. 77 (1920).

⁸⁾ Hergestellt von *Ströhlein & Co.*, Düsseldorf 39.

Konstruktionen vorzuziehen sein. Er läßt sich bei etwas Geschicklichkeit im Glasblasen auch selbst herstellen. Die Konstruktion ist leicht aus der Abbildung zu ersehen. Das Manometerrohr liegt fast waagrecht, wodurch erreicht wird, daß auch kleine Druckunterschiede einen deutlichen Ausschlag geben. Die auswechselbare Kapillare ist mit Gummischläuchen befestigt, was ein gewisses unsicheres Moment hereinbringt, aber eine leichte Auswechselbarkeit gestattet. Durch Verwendung verschieden weiter Kapillaren können verschiedene Meßbereiche mit einem Instrument beherrscht werden. Eine genauere Angabe des Gesamtmeßbereiches ist bei diesem Instrument nicht möglich, da die Kapillaren sich in ihren Abmessungen nicht reproduzieren lassen.

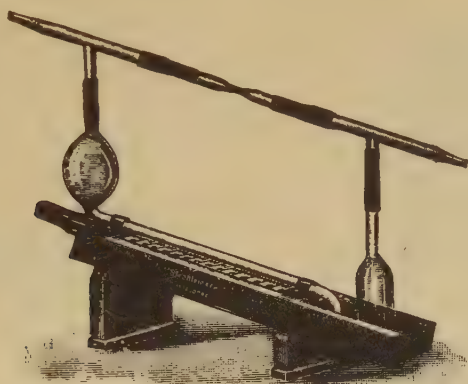


Fig. 1279.

b) Strömungsmesser nach *Riesenfeld*¹⁾.

Genauer als der Apparat nach *Normann* ist der nach *Riesenfeld*, wenigstens in seiner älteren Ausführungsform mit fester Kapillare (Fig. 1280). Im großen und ganzen ist die Konstruktion aus der Abbildung zu erkennen. Das waagrechte Rohrstück ganz oben ist die Bremskapillare, die beiden Rohransätze darunter sind beliebig als Ein- oder Ausströmöffnung zu verwenden. Die beiden bauchigen Erweiterungen oberhalb des Manometerrohres dienen als Vorratsgefäße für Manometerflüssigkeit, die etwa bei zu starker Belastung hochgedrückt wird. Bei Nachlassen der Überbelastung läuft die Flüssigkeit wieder in das Manometerrohr zurück. Das Manometer ist an der Biegungsstelle unten verengt, wodurch die Bewegung der Flüssigkeit leicht gedämpft wird. Meistens zeigen nämlich die zu messenden Gasströme minimale Schwankungen in ihrer Geschwindigkeit, die ohne diese Dämpfungsvorrichtung ein ständiges Schwanken des Meniskus hervorrufen würden und so eine genaue

¹⁾ Hergestellt von *F. Huguershoff*, Leipzig C. 1.

Ablesung unmöglich machten. Die Menge der Manometerflüssigkeit bemißt man am besten so, daß beide Menisken beim unbenutzten Apparat auf den Nullpunkt der Skala einspielen.

Der Apparat wird für die verschiedenen Meßbereiche in drei Ausführungen hergestellt, die sich nur durch die verschiedene Weite der Kapillaren unterscheiden. Modell 1 umfaßt einen Meßbereich von 0.1 bis 6 cm^3 pro Minute, Modell 2 von 3 bis 180 cm^3 pro Minute und Modell 3 von 45 bis 2700 cm^3 pro Minute. Praktisch wird man wohl meistens für einen bestimmten Zweck mit einem Modell auskommen können. Die Genauigkeit ist ungefähr 0.5% ; wenn eine noch größere Genauigkeit erwünscht ist, muß man die



Fig. 1280.

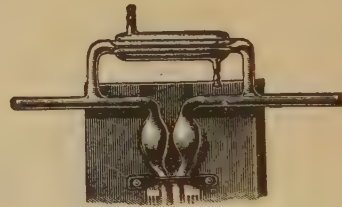


Fig. 1281.

Kapillare auf konstanter Temperatur halten. Zu diesem Zweck ist die Kapillare in einer anderen Ausführungsform des Apparates mit einem Kühlmantel (Fig. 1281) umgeben. Durch diesen Kühlmantel läßt man am einfachsten Leitungswasser strömen, das nach längerem vorherigem Laufenlassen meist genügend konstante Temperatur hat, oder man benutzt Thermostatenwasser. Neuerdings wird der Apparat auch noch mit auswechselbarer Kapillare geliefert, die aber, wie bei dem *Normannschen* Strömungsmesser mit Schlauchverbindung angeschlossen ist, was, wie dort erwähnt, die Genauigkeit beeinträchtigt.

c) Strömungsmesser nach *Ubbelohde* und *Hofsäss*¹⁾.

Diese Ausführungsart des Differential-Strömungsmanometers unterscheidet sich von den beiden vorhergehenden hauptsächlich

¹⁾ Hergestellt von *C. Desaga*, Heidelberg.

dadurch, daß sie mehrere fest eingebaute Kapillaren von verschiedener Weite enthält, die wechselweise eingeschaltet werden können (Fig. 1282). Dadurch ist erreicht, daß man Gasströme von sehr verschiedener Stärke mit ein- und demselben Instrument mit großer Genauigkeit messen kann. Diesem Vorteil steht leider der verhältnismäßig hohe Preis des Apparates gegenüber. Eine Be-

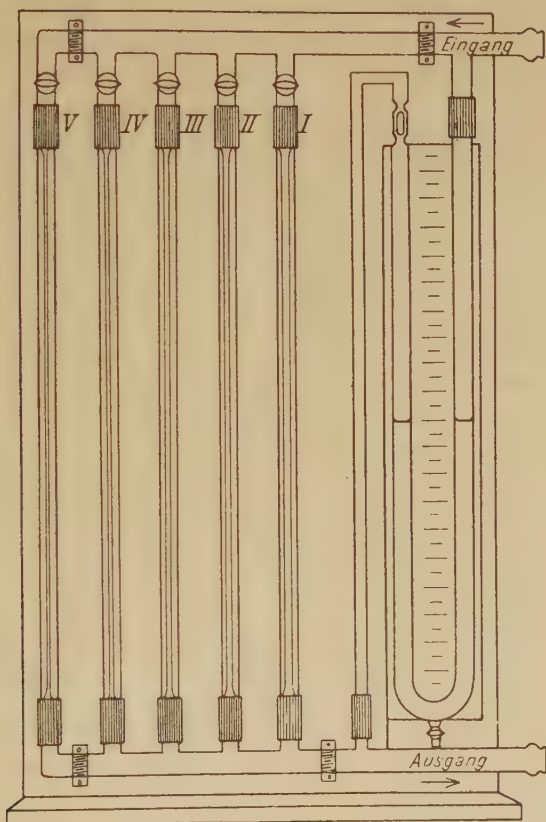


Fig. 1282.

schreibung erübrigt sich, das einzige, was Erwähnung verdient, ist der Schwimmer am oberen Ende des Manometerrohres, der bei zu starker Beanspruchung des Manometers von der hochsteigenden Flüssigkeit gehoben wird, und für diese den Weg in das übrige System versperrt. Der Gesamtbereich geht von 0,12 l pro Stunde (für Kapillare V bei einer abgelesenen Druckdifferenz von 1 mm) bis 2000 l pro Stunde (für Kapillare I bei einer abgelesenen Druckdifferenz von 500 mm).

Die Handhabung ist bei den drei im vorstehenden beschriebenen Strömungsmessern fast dieselbe. Sie werden zur Messung einfach in den Gasstrom eingeschaltet, wobei bei dem *Normannschen* und dem *Ubbelohdeschen* die Strömungsrichtung zu beachten ist, da Ein- und Ausströmöffnung verschieden ist,

A b l e s u n g: Die von den angeführten Firmen gelieferten Apparate sind im allgemeinen mit einer Skala versehen, die direkt Liter pro Stunde (oder Kubikzentimeter pro Stunde usw.) abzulesen erlaubt; die Skaleneinteilung gilt aber nur für die Bedingungen, unter denen die Eichung stattgefunden hat, also für Luft als zu messendem Gas und Wasser als Manometerflüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur. Für alle anderen Bedingungen, z. B. wenn man eine andere Gasart zu messen hat oder wenn man aus noch zu erörternden Gründen eine andere Manometerflüssigkeit benutzen muß, sind Umrechnungen der abgelesenen Skalenwerte nötig. Falls man sein Instrument nicht nur zu einem Spezialzweck zu verwenden hat, dürfte es vielleicht zweckmäßiger sein, eine in Millimeter geteilte Skala anzubringen, für die man sich selbst Eichkurven aufstellt.

M a n o m e t e r f l ü s s i g k e i t: Für die Auswahl der Manometerflüssigkeit sind ähnliche Gesichtspunkte maßgebend, wie sie S. 2100 ff. bei den gewöhnlichen Flüssigkeitsmanometern dargelegt worden sind. Im allgemeinen wird man aber mit Wasser auskommen, das in den Fällen, wo sich das betreffende Gas in Wasser löst, erst mit diesem zu sättigen ist. Auch wenn man ein Gemisch eines solchen Gases etwa mit viel Luft zu messen hat, wird kaum ein merklicher Fehler durch die Verwendung von reinem Wasser entstehen, da sich über der Manometerflüssigkeit immer eine höhere, fast ruhende Luftschicht schützend lagert. In der Hauptsache ist ein Wechsel in der Manometerflüssigkeit nur dann nötig, wenn der Meßbereich des vorhandenen Instrumentes bei Verwendung von Wasser nicht günstig liegt; es muß auch die geringste Strömungsgeschwindigkeit noch einen deutlichen Ausschlag geben. Die Auswahl ist also nach dem spezifischen Gewicht der Flüssigkeit zu treffen, bei zu geringem Ausschlag muß man eine spezifisch leichtere Flüssigkeit wählen und umgekehrt (siehe Tabelle 2). Quecksilber kommt wegen der auch bei großer Strömungsgeschwindigkeit immer noch verhältnismäßig kleinen zu messenden Druckdifferenzen bei diesen Manometern selten in Frage. Unter Umständen ist es auch noch wichtig, daß von der Manometerflüssigkeit nichts an den Gasstrom abgegeben wird, wie bei der Messung von absolut trockenen Gasströmen oder bei Versuchen, wo die physiologische Wirkung von Dämpfen, die aus dem Manometer mitgeführt werden, störend wirken kann. Gerade die niedriger siedenden Flüssigkeiten, wie Petroläther, Benzin, Halogenalkyle und ähnliche, sind ja in dieser Hinsicht

öfter nicht unbedenklich. Die Umrechnung auf eine andere Manometerflüssigkeit erfolgt nach der Formel:

$$V_1 = V_2 \frac{D_1}{D_2}.$$

In dieser ist V_1 die wirkliche Strömungsgeschwindigkeit, V_2 die abgelesene Strömungsgeschwindigkeit, D_1 das spezifische Gewicht der Manometerflüssigkeit, auf die die Skala bezogen ist, D_2 das spezifische Gewicht der neuen Manometerflüssigkeit.

Messung einer anderen Gasart: Wenn man ein anderes Gas als das Eichgas mißt, ist eine Korrektur der abgelesenen Strömungsgeschwindigkeit erforderlich, die durch die veränderte „innere Reibung“ oder „Zähigkeit“ des Gases bedingt ist. Je zäher das Gas ist, um so größer ist die Mehranzeige, und zwar ist beides direkt proportional. Wenn v die Strömungsgeschwindigkeit des Eichgases, z. B. Luft, v_1 die des zu messenden Gases, η und η_1 die entsprechenden Zähigkeiten sind, dann gilt die Beziehung:

$$\frac{v}{v_1} = \frac{\eta_1}{\eta} \text{ oder } v_1 = v \frac{\eta}{\eta_1},$$

d. h., es ist der abgelesene Wert mit der reziproken relativen Zähigkeit zu multiplizieren.

Nachfolgende Tabelle gibt die Werte von $\frac{\eta}{\eta_1}$ für eine Reihe der biologisch wichtigeren Stoffe. Für η ist bei den Stoffen, die bei Zimmertemperatur gasförmig sind, die Zähigkeit von Luft bei 20°, bei den anderen Stoffen die Zähigkeit in der Gegend des Siedepunktes bei der Berechnung eingesetzt.

TABELLE 4.

Stoff	$\frac{\eta}{\eta_1}$	Temperatur
1. Äthyläther	2.3	20° C
2. Äthylchlorid	2.0	20° C
3. Ammoniak	1.8	20° C
4. Chlor	1.3	20° C
5. Chloroform	1.5	100° C
6. Salzsäuregas	1.2	20° C
7. Kohlenoxyd	1.0	20° C
8. Kohlendioxyd	1.2	20° C
9. Sauerstoff	0.9	20° C
10. Stickoxyd	1.2	20° C
11. Stickstoff	1.0	20° C
12. Wasserstoff	2.1	20° C
13. Schwefeldioxyd	1.4	20° C
14. Schwefelwasserstoff	1.4	20° C
15. Schwefelkohlenstoff	2.1	0° C

Wenn ein Gas zu messen ist, für das $\frac{\eta}{\eta_1}$ nicht bekannt ist, oder bei der Messung eines Gasgemisches muß dieses Verhältnis erst experimentell bestimmt werden. Zu diesem Zwecke hat *Ubbelohde* einen Zähigkeitsmesser angegeben¹⁾, mit dem rasch die nötigen Werte zu erhalten sind (Fig. 1283).

Er besteht aus einem mit Wasser gefüllten Standzylinder (A) aus Glas, in dem ein unten offener Zylinder (B) senkrecht ein-

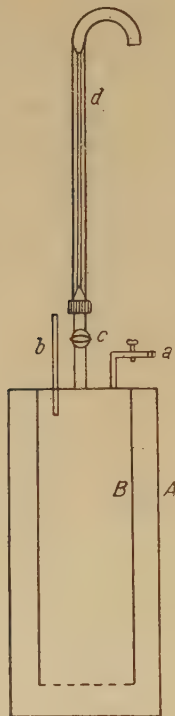


Fig. 1283.

(Aus *L. Ubbelohde* und *M. Hofsäß*: Ein neuer Momentgasmesser, „Capomesser“ und ein Zähigkeitsmesser für Gase, *R. Oldenbourg*, München 1912.)

taucht. Der zweite Zylinder ist mit zwei Marken versehen und oben mit einer Messingplatte verschlossen. Von den drei Durchlässen dient *a* zur Einfüllung des Gases, in *b* ist ein Thermometer eingesetzt, durch den Hahn *c* kann der Zylinder mit der Bremskapillare *d* verbunden werden. Durch die halbkreisförmige Biegung am oberen Ende der Kapillare ist ein Schutz gegen Verschmutzung durch hineinfallende Staubteilchen gewährleistet.

Die Messung geht folgendermaßen vonstatten: Erst wird Luft in den Zylinder B eingesaugt, indem man diesen aus A heraus-

¹⁾ Ein neuer Momentgasmesser „Capomesser“ und ein Zähigkeitsmesser für Gase. Mitt. a. d. chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.

hebt, dann schließt man a und b und taucht den Zylinder in A ein, bis er wieder seine ursprüngliche Lage hat. Durch Öffnen von c läßt man die unter Druck stehende eingeschlossene Luft durch die Kapillare ausströmen, gleichzeitig steigt das Wasser in B . Mittels der Stoppuhr wird nun die Zeit bestimmt, die der Flüssigkeitsspiegel braucht, um von der unteren bis zur oberen Marke zu steigen. Diese Bestimmung wird ein- bis zweimal wiederholt und der Mittelwert genommen. In der Regel weichen die Werte der einzelnen Bestimmungen um weniger als 0.1% voneinander ab.

Auf dieselbe Weise wird nun die Ausströmungszeit des Gases bestimmt, das mit dem Strömungsmesser gemessen werden soll. Zu diesem Zweck muß erst die in dem Zylinder B befindliche Luft verdrängt werden. Man verbindet a mit der Gasquelle und läßt das Gas einströmen, indem man langsam den Zylinder B so weit hebt, daß sein unterer Rand gerade noch die Wasseroberfläche berührt. Dadurch kann Gas aus seinem Innern in die Atmosphäre entweichen, aber keine Luft von außen eintreten. Nachdem das Gas einige Zeit in langsamem Strom durchgeströmt ist und man annehmen kann, daß alle Luft verdrängt ist, wird, nach Schließen der Hähne a und c , mehrfach in der oben für Luft geschilderten Weise die Ausströmungszeit des Gases gemessen. Der so erhaltene Wert wird in den von Luft vorher bestimmten dividiert und so die reziproke relative Zähigkeit des Gases bezogen auf Luft erhalten.

$$\eta = \frac{\text{Ausströmungszeit der Luft in Sekunden}}{\eta_1 \text{ Ausströmungszeit des zu messenden Gases in Sekunden}}$$

Die Messung von Luft und Gas muß bei derselben Temperatur erfolgen. Die erhaltenen Werte gelten in der Regel nicht nur für die Temperaturen, bei der sie gemessen sind, sondern auch für jede in einem Zimmer normalerweise vorkommende Temperatur, da sich die Zähigkeit der meisten Gase innerhalb dieser Temperaturspanne um den gleichen Betrag ändert.

Für eine eventuelle andere Füllflüssigkeit des Apparates gelten ähnliche Gesichtspunkte wie sie oben für die Strömungsmanometer auseinandergesetzt wurden.

Temperaturkorrektur: Eine Änderung der Temperatur, bei der gemessen wird, bewirkt erstens eine Änderung der sogenannten inneren Reibung des Gases, zweitens ändert sich Länge und Weite der Kapillaren. Letzteres kann aber vollkommen vernachlässigt werden, da der Ausdehnungskoeffizient des Glases sehr klein ist, die Änderung der inneren Reibung muß jedoch bei genaueren Messungen berücksichtigt werden. Es muß nun leider hier festgestellt werden, daß zu einer einigermaßen genauen Berechnung die theoretischen und experimentellen Grundlagen zu unsicher sind. Es sind bis jetzt für die Temperaturabhängigkeit

der Zähigkeit von Gasen nicht weniger als 14 verschiedene Formeln aufgestellt worden, die sich alle nur innerhalb beschränkter Grenzen als gültig erwiesen haben. Es mag dies zum größten Teil daher rühren, daß die vorhandenen experimentellen Daten unsicher sind, z.B. sind für die vielfach gemessene Luft bei den verschiedenen Autoren ganz erheblich auseinander fallende Werte für dieselbe Temperatur zu finden. Es wird deshalb hier davon abgesehen, eine Tabelle der Temperaturkoeffizienten zu bringen, gleichzeitig sei auch darauf hingewiesen, daß die dem *Ubbelohdeschen* Kapo-
messer beigegebene Tabelle in ihrer Berechnung auf ebendenselben mangelhaften Grundlagen beruht und besser nicht zu verwenden ist. Am besten ist es, man eicht den Apparat eigens für die abweichenden Temperaturen, bei denen er benutzt werden soll. Sollte dies nicht möglich sein, so muß man das Gas mit anderer Temperatur gewissermaßen als andere Gasart betrachten und die Angabe des Strömungsmessers nach der S. 2139 angeführten Formel

$v_1 = v \frac{\eta}{\eta_1}$ korrigieren. Die Werte für η und η_1 sind mit der nötigen Kritik aus den *Landolt-Börnsteinschen* Tabellen zu entnehmen¹⁾.

Eichung des Strömungsmessers: Eine Eichung des Strömungsmessers ist nicht nur bei einem selbsthergestellten oder ungeeicht bezogenen Instrument nötig, sondern empfiehlt sich immer, wenn man Präzisionsmessungen machen will oder auch bei Messungen im Bereich der Meßbereichsgrenzen des betreffenden Instrumentes. Die Grenzwerte der Eichkurven, die den käuflichen Apparate meistens beigegebenen werden, sind in der Regel durch Extrapolation gewonnen und unzuverlässig. Zu wirklich genauen Eichungen ist es nötig, die Bremskapillare auf konstanter Temperatur zu halten, was bei Verwendung einer Kapillare mit Kühler leicht zu erreichen ist. Andernfalls muß man den ganzen Apparat in einen Wasserthermostat stellen, der entweder eine durchsichtige Wand hat, um die Ablesung zu ermöglichen oder man stellt sich innen einen Spiegel, passend geneigt, auf. Die Eichung selbst ist einfach: Man erzeugt sich auf irgendeine passende Weise, am besten mittels eines Aspirators, einen konstanten Strom des Gases, für das man den Strömungsmesser eichen will, und mißt das in einer bestimmten Zeit durchgegangene Volumen mit einer Gasuhr. Dies wird für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten durchgeführt. Die Zeit wird am besten mittels einer Stoppuhr bestimmt. Eine sehr zweckmäßige Eichmethode hat *Riesenfeld* angegeben, bei der man sich die teure Gasuhr erspart und gleichzeitig auf leichte Weise einen konstanten Gasstrom schafft (Fig. 1284). Ihre Schilderung folgt hier im Wortlaut:

¹⁾ *Landolt-Börnstein*: Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl., S. 171 bis 185.

„Eine etwa 5 l Vorrat fassende Flasche *a* wird mit einer seitlichen Skala versehen, welche man durch Ausmessen mit Wasser eicht. Dieselbe ist durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die Bohrungen führen drei Glasrohre, von welchen zwei unmittelbar unterhalb des Stopfens enden und das dritte bis nahe an den Boden der Flasche herunter-

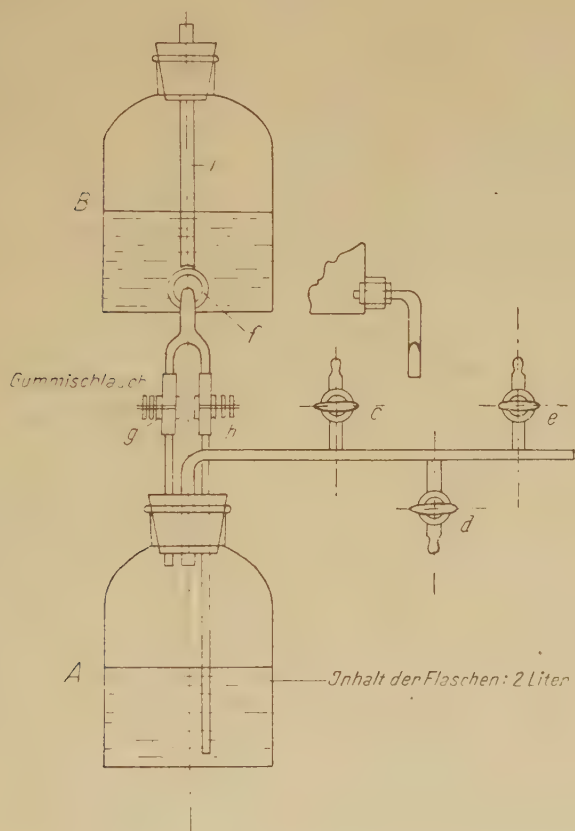


Fig. 1284.

reicht. Das erste Rohr führt zu den drei Hähnen *c, d, e*, das zweite trägt den Hahn *g* und führt in den seitlichen Tubus *f* der oberen Vorratsflasche *b*. Dieser Tubus *f* ist durch einen zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die zweite Bohrung geht ein kurzes, rechtwinklig gebogenes Glasrohr. Dieses ist mit dem letzten der drei aus der unteren Vorratsflasche kommenden Glasrohre durch einen Gummischlauch verbunden, der durch einen Quetschhahn verschlossen werden kann. Die Flasche *b* wird durch einen Gummistopfen verschlossen, durch welchen ein Rohr *i*

hindurchführt, welches bis nahe an den Boden der Flasche herunterreicht. Diese Anordnung bewirkt, daß der Druck in der Flasche *a* während des Versuches konstant bleibt.

Zunächst wird die Flasche *a* mit Wasser gefüllt, dann wird der Hahn *g* verschlossen und Hahn *h* geöffnet. Das Gasvorratsgefäß, welches das Gas enthält, für welches der Strömungsmesser geeicht werden soll, wird an Hahn *c* angeschlossen und dieser geöffnet. Tritt das Gas in die Flasche *a* hinein, so drängt es gleichzeitig das Wasser in das obere Vorratsgefäß *b* zurück. Ist in dieser Weise die Flasche *a* mit dem Gas gefüllt, so wird auch der zweite Quetschhahn *h* geschlossen und es wird zunächst der Überdruck aus *a* dadurch beseitigt, daß durch Öffnen von *b* für kurze Zeit die Verbindung mit der Außenluft hergestellt wird. Dann wird der Strömungsmesser *h* durch Öffnen des Hahnes *e* angeschlossen. Ist dies geschehen, so stellt man mittels des Hahnes *g* die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit ein. Damit dieser Hahn eine präzise Einstellung ermöglicht, tut man gut, den Griff des Kükens seitlich zu verlängern, damit man ganz kleine Änderungen der Hahnstellung vornehmen kann. Auch kann man zur genauen Regulierung einen der bekannten Präzisionseinstellhähne benutzen. Als Maß der Strömungsgeschwindigkeit dient der Höhenunterschied zwischen den beiden Menisken der Manometerflüssigkeit. Die Bezeichnung der Skala ist bereits so gewählt, daß unter der Voraussetzung, daß die Meßflüssigkeit vor Beginn der Messungen genau auf Null eingestellt war, an jedem der beiden Menisken dieser Höhenunterschied direkt abgelesen werden kann. Aber es ist durchaus nicht erforderlich, daß die Manometerflüssigkeit vor Beginn der Messung genau bis zum Nullstrich reicht. Man hat in diesem Falle nur beide Menisken abzulesen und den Mittelwert zu bilden. Zur Messung bestimmt man mittels einer Stoppuhr die Zeit *z* in Sekunden, welche verfließt, während ein bestimmtes Gasvolumen *v*, in Kubikzentimetern gemessen, aus der Vorratsflasche *a* austritt, wobei man darauf achtet, daß sich die am Strömungsmesser abgelesene Druckdifferenz *s* in Millimetern angeben, während dieser Zeit nicht ändert.

Dann ist die je einem Skalenteil entsprechende Strömungsgeschwindigkeit

$$g = \frac{v \text{ cm}^3/\text{Min.}}{60 \cdot s \cdot z}.$$

Das abgelesene Gasvolumen *v* bezieht sich auf die Temperatur des Laboratoriumsraumes, welche man am besten aus einem neben neben Vorratsflasche *a* aufgehängten Thermometer *l* abliest, und auf den Druck

$$p + \frac{s}{13.56}.$$

wobei *p* den reduzierten Barometerstand bedeutet.“

d) Strömungsmanometer nach Peattie und Brady¹⁾.

Ein ähnliches Prinzip wie die im vorstehenden geschilderten Strömungsmanometer benutzt auch der von *Peattie* und *Brady* angegebene Apparat (Fig. 1285), er besitzt nur an Stelle der Kapillare eine mit einem kleinen kreisförmigen Loch versehene Scheibe. Er wird hier gleichfalls eingehender geschildert, weil er es erlaubt, auch mit Nebel und Rauchteilchen verunreinigte Gase zu messen, wenigstens bei nicht allzu langer Betriebsdauer. Er läßt sich zudem leicht reinigen, falls eine Verschmutzung eingetreten ist, da er ganz aus Glas besteht und sein Inneres leicht zugänglich ist. Der Meßbereich entspricht ungefähr dem der mit Kapillaren arbeitenden Strömungsmanometer.

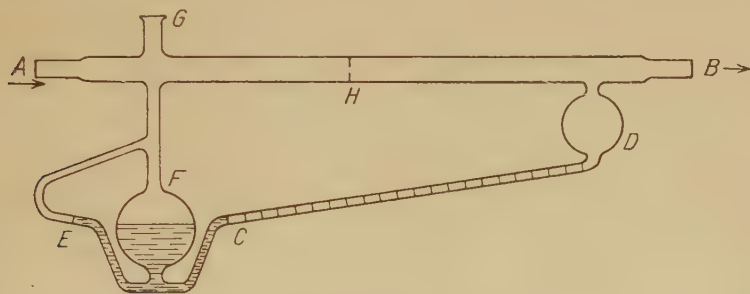


Fig. 1285.

(Aus *Peattie* und *Brady*: Journ. Scient. Instrum. 1. 219 [1924].)

Für die Strömungsgeschwindigkeit und den Druck in dem Rohr gilt folgende Beziehung:

$$v^2 = c \cdot A \sqrt{(p - p')} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1),$$

wobei

- v = Strömungsgeschwindigkeit,
- A = Durchmesser der Membranöffnung,
- $p - p'$ = Druckdifferenz vor und hinter der Scheibe,
- c = eine experimentell zu bestimmende Konstante sind.

A ist die Einström-, B die Ausströmöffnung. Das Glasrohr, in dem die durchlochte Scheibe H eingeschmolzen ist, hat eine sechs- bis siebenfach größere lichte Weite als die Einströmöffnung. CD ist das im Verhältnis 1 : 10 geneigte Manometerrohr von 3 mm lichter Weite. F ist eine Vorratskugel für die Manometerflüssigkeit, deren größter waagerechter Durchmesser sich in gleicher Höhe mit dem Nullpunkt C der Manometerskala befinden soll. Für die Ablesung in CD ist die Annahme eines konstanten Nullpunktes ohne

¹⁾ Journ. Scient. Instrum. 1. 219 und 220 (1924).

weiteres erlaubt, da die Niveauänderungen in F auch bei Verschiebung der Flüssigkeitssäule im Manometerrohr um dessen ganze Länge nur minimale sind.

Vor der erstmaligen Benutzung muß der Apparat justiert werden. Zu diesem Zweck ist gegenüber dem Manometerrohr CD ein Rohr von derselben Weite wie dieses angebracht, das bei E auch dieselbe Neigung hat. Man befestigt zunächst den Apparat in soweit als möglich waagrecht Lage an einem passenden Stativ und füllt durch die Einfüllöffnung G so viel Manometerflüssigkeit ein, daß die Kugel F halb gefüllt ist. Die Punkte C und E , bis zu denen die Flüssigkeit steigt, werden durch Marken gekennzeichnet. Man notiert sich dann am besten das zur Füllung gebrauchte Flüssigkeitsvolumen, um sich bei einer eventuellen Neufüllung des Manometers die Arbeit zu erleichtern. Vor dem eigentlichen Gebrauch wird das Manometer, das genau mit der erforderlichen Flüssigkeitsmenge beschickt ist, durch Einstellen der beiden Menisken auf die beiden Marken bei C und E in die richtige Lage gebracht.

Eichung: Die Eichung könnte theoretisch nach der grundlegenden Formel (1) geschehen, was aber wegen der Schwierigkeit, die Membranöffnung genau zu messen, nicht zu empfehlen ist. Man zieht besser die jedem Instrument eigene Größe A mit der allgemeinen Konstante c zusammen zu einer Apparatkonstante k , so daß man die Formel

$$v^2 = k(p - p')$$

hat: Diese Konstante wird für jeden Apparat bestimmt, indem man einen Gasstrom auf dieselbe Weise durchschickt, wie S. 2142 f. näher ausgeführt wurde und die dabei auftretende Druckdifferenz $p - p'$ abliest. Auf diese Weise werden vier bis fünf Punkte bestimmt, aus denen dann der Mittelwert von k berechnet wird, mit dessen Hilfe eine Manometerskala entworfen wird, die eine direkte Ablesung der Strömungsgeschwindigkeit gestattet, aber immer nur für eine einzige Manometerflüssigkeit gilt. Sollen verschiedene Manometerflüssigkeiten benutzt werden, so ist auch hier eine Millimeteinteilung der Skala zweckmäßiger; gleichzeitig bezeichnet man an passender Stelle den Apparat mit der für ihn gültigen Konstante k . Für eine Ablesung in Millimeter bei einer Manometerflüssigkeit mit dem spezifischen Gewicht d ist dann

$$r = k \sqrt{d \cdot n}.$$

Die Umrechnung für andere Gase erfolgt wie bei den anderen Strömungsmessern, ebenso gilt für die Temperaturkorrektur das dort Gesagte.

2. Rotamesser¹⁾.

Weitgehend verwendbar und auch ziemlich genau sind die unter dem Namen Rotamesser im Handel befindlichen Instrumente, sie haben nur den Nachteil des verhältnismäßig hohen Preises.

Ihre Wirkungsweise zeigt die schematische Fig. 1286, bei der die Verhältnisse etwas übertrieben gezeichnet sind. Der Gasstrom hebt in einem ganz allmählich nach oben sich erweiternden Glasrohr einen Schwimmer entsprechend seiner Geschwindigkeit. Letzterer ist aus Leichtmetall und an seinem zylindrischen Teil mit schrägen Einkerbungen versehen. Dadurch wird erreicht, daß das durchströmende Gas ihn in rasche Drehung versetzt, die

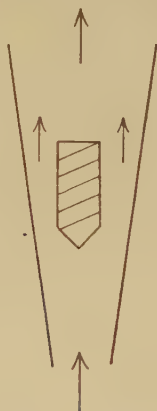


Fig. 1286.

durch die Glaswandung deutlich zu sehen ist. Die Fig. 1287 und 1288 zeigen zwei gebräuchliche Typen, eine für den allgemeinen Laboratoriumsgebrauch mit einem Meßbereich von 0.1 bis zirka 500 l pro Stunde, die andere für große Strömungsgeschwindigkeiten von etwa 15 bis 600 cm^3 pro Stunde. Unten ist die Einströmöffnung für das zu messende Gas, oben die Ausströmöffnung.

Zum Gebrauch wird der Rotamesser direkt in den Gasstrom eingeschaltet und der Stand des Schwimmers auf der Skala abgelesen, die auf dem Glasrohr eingeätzt ist. Es gilt dabei jeweils der Teilstrich, mit dem der obere Rand des Schwimmers abschneidet. Eine Störung, etwa durch Verschmutzung, ist am Aufhören der Drehung des Schwimmers sofort zu erkennen. Es sei hier eigens darauf hingewiesen, daß häufig auch nach Aufhören der Drehbewegung der Schwimmer noch steigt oder fällt. Eine Ablesung gibt dann aber nur noch unsichere Werte. Die Skala

¹⁾ Hergestellt von den Deutschen Rotawerken G. m. b. H., Aachen.

zeigt direkt die Strömungsgeschwindigkeit an. Bei der Ablesung ist aber zu berücksichtigen, daß die Eichung für Luft von 15°C erfolgt ist, wenn also andere Gase oder bei anderer Temperatur gemessen wird, sind die Werte entsprechend zu korrigieren.

Messen einer anderen Gasart: Die Verhältnisse beim Messen einer anderen Gasart mögen folgende Überlegungen

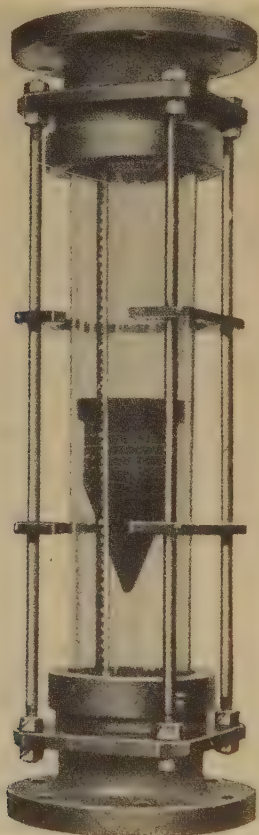


Fig. 1287.



Fig. 1288.

klar machen. Ein durchströmendes Gas von der Dichte m_1 leistet, wenn es den Schwimmer auf einer bestimmten Höhe hält, die Arbeit $A_1 = \frac{1}{2} m_1 \cdot v_1^2$, ein anderes Gas von der Dichte m_2 leistet dabei die Arbeit $A_2 = \frac{1}{2} m_2 \cdot v_2^2$. Beide Arbeiten müssen einander gleich sein, es ist also

$$\frac{1}{2} m_1 \cdot v_1^2 = \frac{1}{2} m_2 \cdot v_2^2$$

oder umgeformt

$$\frac{v_2^2}{v_1^2} = \frac{m_1}{m_2} \quad \text{oder} \quad \frac{v_2}{v_1} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}$$

Die Geschwindigkeiten v_1 und v_2 sind nun proportional den durchströmenden Volumina V_1 und V_2 (den „Strömungsgeschwindigkeiten“ nach der eingangs gegebenen Definition), man kann also auch schreiben:

$$\frac{V_2}{V_1} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}.$$

Die Strömungsgeschwindigkeiten zweier Gase verhalten sich somit bei gleichem Schwimmerstand umgekehrt wie die Wurzel aus ihren Dichten. Wenn also beim Messen eines Gases von der Dichte d (bezogen auf Luft = 1) der Rotamesser a Stunden-Liter anzeigt, so ist die Strömungsgeschwindigkeit in Wirklichkeit $a \cdot \frac{1}{d}$.

Diese Formel gilt bei den großen Typen uneingeschränkt, bei den kleineren empfiehlt es sich, zunächst einmal einen Kontrollversuch anzustellen. Man mißt den Gasstrom bei zwei möglichst auseinander liegenden Geschwindigkeiten mit einer Gasuhr. Zeigen sich dabei merkliche Abweichungen von den mittels der Formel errechneten Werten, so bleibt nichts anderes übrig, als eine vollständige Eichkurve des Instrumentes für das betreffende Gas aufzunehmen. Diese Abweichungen haben ihre Ursache in der verschiedenen inneren Reibung der Gase, die sich aber nur bei engen Röhren störend bemerkbar macht.

Temperaturkorrektur: Eine Temperaturkorrektur erweist sich nur bei größeren Abweichungen von der Eichtemperatur 15° C als nötig, da die bei einer Temperaturänderung auftretenden Änderungen der Dichte und damit auch des Volumens der Gewichtseinheit nur gering sind. Die dadurch bedingten Meßfehler kompensieren sich zudem teilweise, denn beim Erwärmen des Gases z. B. wird die Dichte geringer und damit nach der oben abgeleiteten Formel auch die Anzeige niedriger, gleichzeitig wird aber das Volumen größer, was die Anzeige wieder erhöht.

Falls man bei Temperaturen messen muß, die erheblich von 15° C abweichen, sind die abgelesenen Werte mit einem Faktor

$$f = \frac{1}{d_0 \sqrt{\frac{1}{1 + t/273} \cdot (1 + t/273)}}$$

zu multiplizieren.

Ableitung der Formel: Der Rotamesser werde von einem Gas mit der Dichte d_0 bei 0° mit einer Geschwindigkeit von v_0 durchströmt; das Volumen der Gewichtseinheit sei V_0 .

Wenn jetzt die Temperatur um 1 ° gesteigert wird, wird das Volumen sich auf

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right) \dots \dots \dots (1)$$

(Gesetz von *Gay-Lussac*) vergrößern. Gleichzeitig würde der Schwimmer entsprechend steigen auf v' . Mit der Volumenzunahme ist aber untrennbar eine Abnahme der Dichte verknüpft, und zwar auf

$$d_t = \frac{d_0}{1 + t/273} \dots \dots \dots (2).$$

Der Schwimmer würde unter dem Einfluß der veränderten Dichte allein, wie oben abgeleitet, sinken; seine Anzeige würde sein

$$v'' = v_0 \cdot \frac{d_t}{d_0} \dots \dots \dots (3)$$

oder nach Einsetzung von (2) in (3)

$$v'' = v_0 \cdot \frac{\frac{d_0}{1 + t/273}}{d_0} = v_0 d_0 \cdot \frac{1}{1 + t/273} \dots \dots (4).$$

Wenn man nun berücksichtigt, daß das Gas gleichzeitig sein Volumen von V_0 auf $V_0 (1 + t/273)$ vergrößert hat und der Schwimmerstand proportional dem durchgegangenen Volumen ist, muß die Anzeige V_t also sein

$$v_t = v_0 d_0 \cdot \frac{1}{1 + t/273} \cdot 1 + \frac{1}{t/273} \dots \dots \dots (5).$$

Diese Gleichung, für unsere Zwecke umgeformt, ergibt also

$$v_0 = \frac{v_t}{d_0 \sqrt{\frac{1}{1 + t/273} \cdot \left(1 + \frac{t}{273}\right)}} \dots \dots \dots (6)$$

Der Zähler dieses Bruches ist also der Faktor, mit dem die Angaben des Strömungsmessers zu multiplizieren sind.

Streng genommen wären noch die Ausdehnung der Glasröhre, ebenso die Änderung der inneren Reibung des Gases zu berücksichtigen, praktisch kann man aber diese Einflüsse vernachlässigen.

Eine weitere Korrektur ist nötig bei der Messung stark komprimierter oder verdünnter Gase. Da bei einem Gas die Dichte proportional dem Druck ist, kann man unter Benutzung einer oben abgeleiteten Formel sagen

$$a = a' \cdot \frac{p}{760}$$

wobei a' die angezeigten, a die wirklichen Stundenliter und p der Druck in Millimetern Quecksilber bedeutet. Diese Korrektur gibt allerdings nur angenäherte Werte, da der Wert von p nicht ganz eindeutig zu bestimmen ist.

IV. Dampfdruckmessung.

Die Messung des Dampfdruckes von festen Körpern, reinen Flüssigkeiten oder Lösungen kann nach verschiedenen Methoden erfolgen, entweder benutzt man eine statische, eine dynamische, eine indirekte oder eine Differentialmethode. Allgemeine Regeln, welche von diesen Methoden im gegebenen Fall anzuwenden ist, lassen sich kaum geben; am häufigsten anwendbar sind statische und dynamische Messungen, während die indirekten und Differentialmethoden nur für spezielle Fälle geeignet sind und hier nicht weiter behandelt werden. Oft wird man zur Kontrolle Messungen nach verschiedenen Prinzipien ausführen müssen. Im folgenden wird bei der Beschreibung der einzelnen Apparate immer angegeben werden, bei welchen Stoffen sie sich brauchbar erwiesen haben und auch unter Umständen, für welche Fälle sie nicht verwendbar sind. Es sollen damit wenigstens Anhaltspunkte bei der Auswahl der anzuwendenden Methoden gegeben sein. Nicht berücksichtigt wurden Messungen an Metallen, ebenso bei ganz hohen oder ganz niedrigen Temperaturen, da diese für den Biologen kaum in Frage kommen.

Vor der Schilderung der einzelnen Meßmethoden muß hier noch kurz auf den Begriff „Dampfdruck“ und was damit zusammenhängt eingegangen werden, da die klare Erkenntnis dieser Dinge manchmal in der biologischen Literatur vermißt wird. Jeder Körper gibt, auch unter seinem Siedepunkt, von seiner Substanz Teilchen in Gasform an die Umgebung ab, feste Körper meistens verschwindend wenig. Der Dampfdruck einer Substanz ist nun der Druck, den ihr Dampf ausübt, wenn man sie ins Vakuum verdampfen läßt; er wird gewöhnlich in Millimetern Quecksilber angegeben. Ist die Substanz kein einheitlicher Körper oder spaltet sie sich in einzelne Komponenten, so setzt sich der Dampfdruck aus den Einzeldampfdrucken der Komponenten, den „Partialdrucken“ zusammen, und zwar ist er einfach gleich der Summe der Partialdrucke. Es sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, daß sich bei Lösungen (z. B. bei Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten) der Partialdruck des Gelösten nicht aus dem Prozentgehalt der Lösung berechnen läßt. Bei Wasser z. B., das mit Luft in Berührung steht, sind die Partialdrucke des gelösten Sauerstoffes, Stickstoffes und der Kohlensäure gleich den Partialdrucken der genannten Gase in der Luft, während ihre prozentualen Verhältnisse in Wasser und Luft gänzlich voneinander verschieden sind.

Es ist dies auch ohne weiteres verständlich, da sonst kein Gleichgewicht herrschen könnte. Bei der Benutzung des *Pütterschen* Handbuches der vergleichenden Physiologie ist darauf zu achten, daß die Berechnung des dort angenommenen Wertes von 260 mm Quecksilber für den Partialdruck des Sauerstoffes in Wasser auf dem im vorhergehenden angedeuteten Mißverständnis beruht. Der richtige Wert ist gleich dem Sauerstoffpartialdruck in der Luft, also bei 760 mm Barometerstand gleich 158 mm Hg. Übrigens ist auch in dem Handbuch der vergleichenden Physiologie von *Winterstein* die Definition des „Gasdruckes einer Flüssigkeit“ insofern inkorrekt, als die gegebene Definition nur eine solche des Partialdruckes eines in einer Flüssigkeit gelösten Gases ist.

In manchen Fällen wird aus praktischen Gründen auch der Begriff der *Flüchtigkeit* benutzt¹⁾. Dieselbe gibt an, wieviel Milligramm eines Stoffes bei t° C in 1 m³ gesättigten Dampfes enthalten sind.

Die Flüchtigkeit bei t° C. (F_t) berechnet sich nach der Formel:

$$F_t = \frac{M \cdot p_t \cdot 10^6}{760 \cdot v_t} \text{ (mg/m}^3\text{)}.$$

Hierin ist: M das Molekulargewicht in Grammen, p_t der Dampfdruck des gesättigten Dampfes bei t° C in Millimetern Quecksilber, v_t das Molvolumen bei t° C in Litern

$$v_t = v_0 \cdot \left(1 + \frac{t}{273}\right) = \frac{22 \cdot 412 \cdot (273 + t)}{273} \text{ (Liter)}.$$

v_0 ist das Molvolumen bei 0° C = 22·412 l.

Ableitung der Formel für die Flüchtigkeit (F_t): 1 Mol-Gewicht (Mg) nimmt bei 0° und 760 mm Hg den Raum $v_0 = 22 \cdot 412$ l ein.

1 Mol-Gewicht (Mg) nimmt bei t° und 760 mm Hg den Raum $v_t = v_0 \cdot (1 + t/273)$ l ein, also wiegt 1 l $g_1 = M/v_t$ (g) bei t° und 760 mm Hg.

Bei t° und p_t mm wiegt 1 l g_2 (g)

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{760}{p_t}$$

$$g_2 = \frac{g_1 \cdot p_t}{760} = \frac{M \cdot p_t}{760 \cdot v_t} \text{ (g/l)}.$$

Also

$$F_t = \frac{M \cdot p_t \cdot 10^6}{760 \cdot v_t} \text{ (mg/m}^3\text{)}.$$

¹⁾ *Herbst*: Kolloidchem. Beih. 23, 313 (1927).

In nachfolgender Tabelle (Tabelle 5) sind die Mol-Volumina (v_t) bei 760 mm Druck für verschiedene Temperaturen zusammengestellt.

TABELLE 5.

Temperatur $t^{\circ}\text{C}$	Mol-Volumen v_t (Liter)
— 40	19.13
— 30	19.95
— 20	20.77
— 10	21.59
— 0	22.412
+ 5	22.82
+ 10	23.23
+ 15	23.64
+ 20	24.05
+ 25	24.46
+ 30	24.87
+ 35	25.28
+ 40	25.69
+ 50	26.52
+100	30.62

Berechnung des Dampfdruckes¹⁾: Es besteht die Möglichkeit, aus einem oder besser aus zwei möglichst weit auseinanderliegenden Siedepunkten den Dampfdruck für irgendeine Temperatur zu berechnen. Es sei aber gleich hier betont, daß die auf diese Weise erhaltenen Werte nur innerhalb weitester Grenzen mit den experimentell gefundenen übereinstimmen. Für die Berechnung der Dampfdrucke kommen 1. die *Troutonsche* Regel, 2. die *Ramsay-Youngs*che Regel, 3. die *Regnaults*che Formel in Frage.

Die Berechnung mit Hilfe der *Troutonschen* Regel greift zurück auf die thermodynamische Beziehung zwischen der molekularen Verdampfungswärme λ , den Dampfdruck p und der absoluten Siedetemperatur T :

$$\lambda = \frac{R \cdot T^2 \cdot dp}{p \cdot dT}$$

R = Gaskonstante = 1.985 Kalorien.

Durch Integrieren der obigen Gleichung über ein Temperaturintervall ($T_2 - T_1$) und Umrechnung erhalten wir folgende Gleichung:

$$\log p_2 = \frac{\lambda \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot 2.303 \cdot T_1 \cdot T_2} + \log p_1.$$

¹⁾ Vgl. *Nernst*: Theoretische Chemie, und *Herbst*: a. a. O.
Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. III, Teil A.,

Wenden wir auf diese Gleichung die *Troutonsche* Regel an, die besagt, daß $\frac{\lambda}{T_1}$ annähernd eine Konstante ist, so erhalten wir für T_1 als die Siedetemperatur bei $P_1 = 760$ mm Druck den Wert $\frac{\lambda}{T_1} =$ etwa 21. Durch Einsetzen dieses Wertes in die obige Gleichung erhalten wir:

$$\log p_2 = 4.55 \cdot \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) + \log 760.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung können wir also, wenn uns der Siedepunkt T_1 bei 760 mm bekannt ist, den Druck p_2 bei der Temperatur T_2 annähernd der Größenordnung nachberechnen.

Nernst hat die *Troutonsche* Regel revidiert, da der Quotient $\frac{\lambda}{T_1}$ mit der absoluten Temperatur zunimmt. Er kommt zu folgender Gleichung, die die Änderung des λ mit der Temperatur berücksichtigt:

$$\log p_2 = \frac{(9.5 \cdot \log T_1 - 0.007 \cdot T_1) (T_2 - T_1)}{R \cdot 2.303 \cdot T_2} + \log p_1$$

2. Die *Ramsay-Youngsche* Regel dient zur Ermittlung des Dampfdruckes durch Vergleichen mit einer bekannten Dampfdruckkurve eines chemisch verwandten Körpers:

$$T'_2/T'_2 = T_1/T_2 + c \cdot (T'_1 - T_1).$$

T_1 und T_2 Siedepunkte zweier Substanzen bei p mm Druck, T'_1 und T'_2 Siedepunkte zweier Substanzen bei p' mm Druck, $c =$ Konstante.

Mißt man also zwei Siedepunkte T_2 und T'_2 , so kann man c und dann für jede Temperatur den Dampfdruck berechnen.

3. Die empirische Formel von *Regnault* lautet:

$$\log p = a + b \cdot \beta_t.$$

Nach Bestimmung zweier Siedepunkte lassen sich die beiden Konstanten a und b berechnen.

a) Statische Methoden der Dampfdruckbestimmung.

Diese Methoden beruhen im Prinzip darauf, daß man den Druck mißt, den der zu prüfende Stoff im luftleeren Raum bei einer bestimmten Temperatur ausübt. Je nach der Höhe dieses Druckes und nach den sonstigen Eigenschaften des Stoffes werden

verschiedene Anordnungen benutzt. Voraussetzung für eine statische Messung ist, daß der Stoff frei ist auch von Spuren flüchtiger Verunreinigungen, da sonst viel zu hohe Werte gemessen werden. Als weiterer Nachteil der statischen Methoden ist zu erwähnen, daß es kaum gelingt, die geringen Luftspuren, die an den Gefäßwänden hartnäckig haften, zu entfernen. Man hat also aus diesem Grund immer mit zu hohen Werten zu rechnen. Trotzdem sind aber die Dampfdrucke von festen Körpern, insbesondere von kristallwasserhaltigen Salzen, ebenso von Lösungen immer noch verhältnismäßig am sichersten statisch zu bestimmen.

1. Methode von Dalton.

Die Methode wird hier in der heute gebräuchlichen Ausführungsart nach *Raoult* geschildert¹⁾. Das Prinzip ist folgendes: In dem *Torricellischen* Vakuum eines Barometers befindet sich die zu messende Substanz und verdampft dort. Nach einer gewissen Zeit wird der Stand des Barometers abgelesen. Die Differenz zwischen dieser Ablesung und dem gleichzeitig abgelesenen Luftdruck ist der Dampfdruck des Stoffes bei der herrschenden Temperatur.

Zur Ausführung der Messung sind nötig: zwei Manometer-*röhren* von mindestens 1 *cm* lichter Weite und ungefähr 1 *m* Länge, eine Wanne von zirka 1 *m* Tiefe und eine größere flache Wanne, beide aus Eisen. Die Ablesung erfolgt mittels eines Kathetometers. Die *Röhren* werden nach sorgfältigem Reinigen und Trocknen an einem Ende zu einer langen Spitze ausgezogen, die dann hakenförmig umgebogen wird und zunächst offen bleibt. Die *Röhren* selbst sollen dann noch ungefähr 90 *cm* lang sein. In das obere Ende wird von unten her ein elliptisch gebogener Platindraht eingeführt, der sich dort federnd festklemmen muß; er dient später zum Mischen der Flüssigkeit. Zur Einführung der Substanz senkt man die *Röhren*, den ausgezogenen Teil nach oben, in der hohen, mit Quecksilber gefüllten Wanne so weit, daß sie fast untertauchen. Jetzt läßt man die Spitze in das Kölbchen, das die Substanz enthält, eintauchen und hebt langsam *Röhre* und Kölbchen, bis die zu untersuchende Flüssigkeit in dem Barometerrohr ungefähr 3 *cm* hoch steht. Nun wird die Spitze dicht über der Flüssigkeitssäule abgeschmolzen, am bequemsten mittels eines sogenannten Handgebläses. Um die in der Flüssigkeit gelösten und an den Glaswandungen anhaftenden Luftreste soweit als möglich zu entfernen, hebt man die *Röhren* bis auf ungefähr 2 *cm* aus dem Quecksilber. Durch vorsichtiges Anwärmen bringt man die Flüssigkeit zum

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 2. 353 (1888).

Sieden, bis das Quecksilber fast ganz aus der Röhre ausgetreten ist. Ist dies der Fall, dann senkt man die Röhren wieder und wartet ab, bis das Quecksilber innen und außen gleich hoch steht. Die Spitze wird jetzt wieder abgeschnitten, und das Rohr langsam gesenkt. Sobald die Flüssigkeit fast bis zum Ende der Kapillare vorgedrungen ist, wird diese wieder abgeschmolzen. Eine zweimalige Wiederholung dieses nur scheinbar umständlichen Verfahrens ist nötig. Zur Messung werden die so vorbehandelten Röhren in die breite Wanne übergeführt, gleichzeitig kommt dazu noch eine nur mit Quecksilber gefüllte Barometerröhre. Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß die beiden Wannen wegen ihres erheblichen Gewichtes einer soliden, am besten gemauerten Unterlage bedürfen. Die weite Wanne trägt an ihrem oberen Rand eine Schraubenmutter, in der eine 10 *cm* lange, oben und unten zugespitzte Schraube senkrecht gehalten wird. Die untere Spitze muß die Quecksilberoberfläche gerade berühren, die obere wird bei der Messung anvisiert. Die Röhren kommen in ein Gestell aus Eisen, das auf einer Eisenplatte befestigt ist und werden einige Zeit geschaukelt, wobei sie mit ihrem unteren Ende nie über die Quecksilberoberfläche kommen dürfen. Vor der eigentlichen Messung bleiben die Röhren zehn Minuten ruhig stehen. Die Ablesung erfolgt, indem man die Röhren wechselweise von Minute zu Minute abliest, bis zwei aufeinanderfolgende Ablesungen um nicht mehr als 0.02 *mm* verschieden sind.

Zum Schluß wird noch der Barometerstand (*P*) abgelesen. Für die mit Flüssigkeit beschickten Röhren ist der Fehler auszuschalten, der durch die veränderte Kapillarität und die über dem Quecksilber lagernde Flüssigkeitsschicht bedingt ist. Es geschieht dies experimentell auf folgende Weise: Nach Ausführung aller Messungen bringt man die Röhren in eine tiefe Quecksilberwanne, deren Wände oben von Glas sind, und senkt sie so weit, daß noch ungefähr 10 *cm* aus dem Quecksilber herausragen. Man hält sie mittels einer eisernen Klammer fest und bricht die Spitze ab. Nun wird vorsichtig Wasser auf das Quecksilber in der Wanne gegossen, bis das Quecksilber in der Röhre, das beim Öffnen der Röhre unter das äußere Niveau gesunken war, wieder genau die gleiche Höhe wie außen hat. Die Höhe des aufgegossenen Wassers wird gemessen und in Millimeter Quecksilber durch Division mit 13.55 umgerechnet. Dieser Wert sei *a*. Der Dampfdruck ist nun also

$$p = P - h - a.$$

P ist der abgelesene Barometerstand, *h* die beim Versuch gemessene Höhe und *a* die Korrektur für Kapillarität und überstehende Flüssigkeit.

2. Tensimeter.

Die verschiedenen Tensimeterkonstruktionen sind fast alle aus dem *Froweinschen* (bzw. *Bremerschen*) hervorgegangen. Allgemein gebraucht werden jetzt neben der alten, inzwischen etwas verbesserten Form von *Frowein* noch das *Schottksche* Tensimeter.

*Tensimeter von Frowein*¹⁾.

Die Konstruktion geht ohne weiteres aus der Fig. 1289 hervor, es ist dabei nur zu beachten, daß *d* und *e* sich nicht in der Zeichenebene, sondern senkrecht dahinter befinden. Der Apparat besteht vollständig aus Glas; *c* ist eine Milchglasskala, die aber entbehrlich ist, wenn man ein Kathetometer zur Ablesung benutzt, oder auch durch eine auf das Manometerrohr eingeritzte Einteilung ersetzt sein kann. Das Kathetometer ermöglicht zwar eine größere Genauigkeit der Ablesung, dürfte sich aber im allgemeinen erübrigen. Nach dem Vorschlage von *van 't Hoff*²⁾ bringt man *a* und *b* dicht aneinander, wodurch der leider sehr zerbrechliche Apparat etwas stabiler wird. Als Manometerflüssigkeit wurde ursprünglich Olivenöl (spezifisches Gewicht 0.91 bei 20° C und Ausdehnungskoeffizient 0.000798) verwendet, man benutzt aber besser Quecksilber, dessen kapillare Eigenschaften besser bekannt sind. Messungen bei höheren Dampfdrucken würden auch eine unhandliche Länge des Manometerrohres erfordern, was besonders bei diesem Apparat sehr unangenehm ist. Es soll nicht länger als 30 cm sein bei 5 mm Durchmesser. Der ganze Apparat steht bei der Messung in einem größeren Wasserthermostaten mit Rührer. Zwei Wände sind aus Glas, um das Ablesen des Manometers zu ermöglichen. Die Temperaturmessung geschieht mittels zweier genauer Thermometer.

Vor der Benutzung wird der Apparat der üblichen Reinigung und Trocknung unterzogen. Durch 1 wird dann mittels eines ausgezogenen Trichters die Manometerflüssigkeit eingefüllt, durch 2 die Substanz in *A*, durch 3 konzentrierte Schwefelsäure in *B*. Die letztere dient dazu, die nach dem Evakuieren noch zurückgebliebenen Wasserdampfspuren zu absorbieren. Feste Substanzen sind vorher möglichst fein zu pulvern. Nach der Füllung wird 1 und 2 zugeschmolzen, der Apparat waagrecht gelegt und evakuiert, wenn irgend möglich mit einer Öl- oder Quecksilberpumpe. In

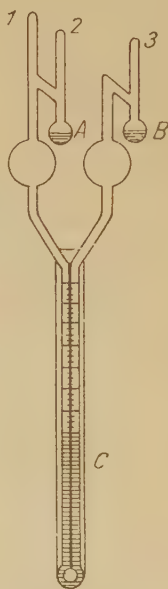


Fig. 1289.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **1**. 1 (1887).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **17**. 49 (1895)..

der waagerechten Lage bleibt er dann einige Stunden sich selbst überlassen, wodurch man erreicht, daß der immer noch zurückbleibende kleine Luftrest sich auf den ganzen Apparat verteilt. Zur Messung wird er senkrecht so in den Thermostat gehängt, daß er vollkommen untertaucht. Es dauert mehrere Stunden, bis das Manometer konstante Einstellung zeigt.

Der Apparat wurde besonders benutzt, um die Wasserdampfspannung von kristallwasserhaltigen Substanzen zu bestimmen, er läßt sich aber auch ganz allgemein bei sonstigen reinen Substanzen benutzen, deren Dampfdruck innerhalb des Meßbereiches des Differentialmanometers liegt, also unterhalb etwa 300 mm Hg.

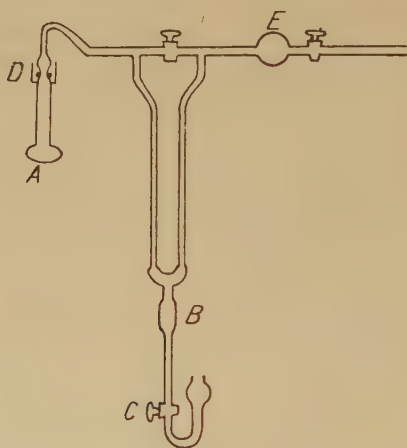


Fig. 1290.

Tensimeter nach Schottky¹⁾.

Die Form, die Schottky dem Tensimeter gegeben hat, zeigt Fig. 1290. Es zeichnet sich dadurch aus, daß es ein bequemerer Arbeiten erlaubt durch Verwendung von Hähnen zum Verschließen an Stelle des Zuschmelzens. Der Dampfraum ist wesentlich verkleinert durch Verwendung von nur 1.5 mm weiten Manometerrohren und durch Vermeiden der Sicherheitskugeln. Letztere sind deswegen nicht nötig, weil man sich mittels des Hahnes C immer eine passende Menge Manometerflüssigkeit einfüllen kann. Das Gefäß zum Einfüllen der Substanz ist flach, um eine möglichst große Berührungsfläche zu gewährleisten. Der Apparat eignet sich aber wegen der Verwendung von Hähnen nicht für Substanzen, bei denen die Einstellung des Gleichgewichtes sehr langsam erfolgt.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 64. 434 (1908).

A ist das Gefäß für die zu messende Substanz, in *B* befindet sich die Manometerflüssigkeit (*Schottky* verwendet Knochenöl vom spezifischen Gewicht 0.886 bei 16° C), die durch Quecksilber nach außen abgesperrt ist, *C* ist ein Hahn zum Füllen des Manometers, *D* ein Quecksilberschluß, *E* wird mit Phosphorpentoxyd beschickt.

Die Messung selbst erfolgt ähnlich wie bei dem *Froweinschen* Apparat, nur daß ein Waagerechtlegen sich erübrigt. Das Evakuieren geschieht durch den Hahn hinter *E*. Die Manometerflüssigkeit läßt

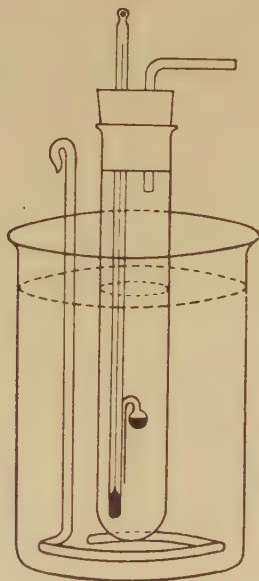


Fig. 1291.

(Aus *Smith und Menzies*: Zeitschr. f. phys. Chem. **75**. 500 [1910].)

man erst nach dem Evakuieren durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes *C* einströmen.

Eine einfache Methode zur Dampfdruckbestimmung haben auch *Smith und Menzies*¹⁾ für Messungen im Laboratorium empfohlen. Der erforderliche Apparat (Fig. 1291) kann leicht in jedem Laboratorium zusammengestellt werden. Das Kügelchen wird mit einer kleinen Menge der flüssigen oder festen Substanz beschickt und an dem Thermometer mit Draht oder Asbestschnur befestigt. Das Thermometer steckt in einem Reagenzglas, das mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen wird. Der Druck kann je nach Bedarf mit einer Wasserstrahlpumpe erniedrigt oder

¹⁾ *Smith und Menzies*: Zeitschr. f. physik. Chem. **75**. 500 (1910).

mit einer Kompressionspumpe erhöht werden. Das Reagensglas enthält dieselbe Badflüssigkeit wie das Becherglas. Zum Rühren dient ein einfacher Glasrührer. Als Manometer wird ein gewöhnliches Hebermanometer verwendet.

Die Ausführung der Dampfdruckbestimmung gestaltet sich nunmehr sehr einfach. Nachdem die Temperatur auf den gewünschten Grad eingestellt ist und der ganze Apparat die Temperatur der Badflüssigkeit angenommen hat, reduziert man den Druck durch vorsichtiges Öffnen des zur Wasserstrahlpumpe führenden Hahnes. Sobald der Druck so weit gefallen ist, daß der Dampfdruck der Substanz erreicht ist, entweicht ein kontinuierlicher Blasenstrom aus dem Kapillarrohr. Nunmehr wird der zur

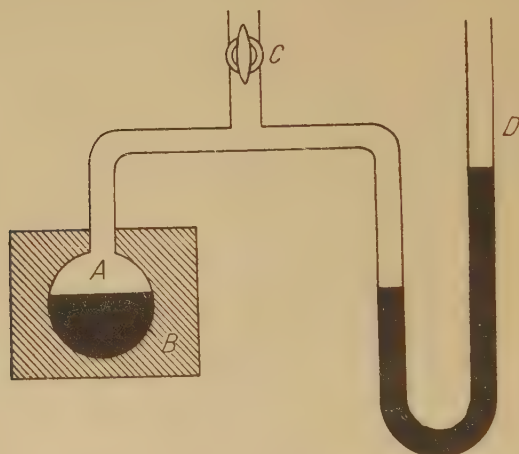


Fig. 1292.

Pumpe führende Hahn geschlossen und ein zweiter Hahn, der den Apparat mit der Außenluft verbindet, vorsichtig geöffnet. Der Druck steigt jetzt bis zu einem Punkt, wo das Entweichen der Gasblasen plötzlich aufhört. In diesem Augenblick ist der Luftdruck im Apparat gleich dem Dampfdruck der Substanz. Der Druck wird am Manometer abgelesen und eine Korrektur für die Flüssigkeitssäule von der Oberfläche des Bades bis zur Mündung des Kapillarrohres berücksichtigt. Falls sich der zu untersuchende Körper in der Badflüssigkeit löst, kann man als Erkennungszeichen für das Eintreten des Gleichgewichtes zwischen Luftdruck und Dampfdruck den Anstieg der Badflüssigkeit bis zu einer bestimmten Marke benutzen.

Messung von Dampfdruck über einer Atmosphäre. Die Messung von Dampfdrücken über einer Atmosphäre

ist biologisch von minderem Interesse und soll deshalb hier nur kurz in ihren Grundzügen geschildert werden. Sie erfolgt mittels einer Apparatur, wie sie schematisiert Fig. 1292 zeigt. *A* ist das Gefäß für die Substanz, *B* ein Kühlbad bzw. Thermostat, *C* ein Hahn zum Abschließen des Apparates, *D* ein Manometer. Bis zu Dampfdrucken von ungefähr 2 Atm. kann der Apparat aus Glas bestehen, bei höheren Drucken ist Metall unumgänglich. Als Substanzgefäß benutzt man dann zweckmäßig eine sogenannte *Berthelotsche Bombe*, wie sie in der Kalorimetrie gebraucht wird. Das Manometer ist ein offenes Quecksilbermanometer von entsprechender Länge oder auch, besonders bei hohen Drucken, irgendein Metallmanometer. Bei der Messung von Stoffen, die Metalle angreifen, ist die Zwischenschaltung einer *Bourdonschen Spirale* aus Glas oder Quarz angebracht, die dann als Nullinstrument gebraucht wird.

Zur Messung wird nach Einfüllen der Substanz in das Gefäß *A* dieses in ein Kühlbad (Kältemischung oder Ätherkohlen säuremischung) gebracht. Dann wird der Apparat, am besten mit einer Ölpumpe bei *C* evakuiert und darauf der Hahn *C* geschlossen. Das Gefäß *A* kommt jetzt in einen Thermostat, der die Temperatur, bei der gemessen werden soll, auf 0.1° genau konstant halten muß. Wenn sich das Gleichgewicht eingestellt hat, wird der Dampfdruck am Manometer abgelesen. Dabei ist gegebenenfalls von dieser Ablesung der Barometerstand abzuziehen.

b) Dynamische Methoden der Dampfdruck-Bestimmung.

Bei der gebräuchlichsten dynamischen Methode wird über oder durch die Substanz bei einer bestimmten Temperatur ein gemessener indifferenten Gasstrom geleitet und die mitgeführte Substanz in einem hintergeschalteten Absorptionsgefäß wieder festgehalten. Die übergegangene Menge wird entweder durch Zurückwägen des Sättigers oder durch Bestimmen der Gewichtszunahme des Absorptionsgefäßes oder noch besser durch beides zusammen gemessen. Das Grundprinzip dieser Methode ist bei allen Autoren, die sie benutzten, dasselbe, die Einzelheiten der Ausführung sind dagegen denkbar mannigfaltig modifiziert worden, teilweise um Fehlerquellen auszuschalten, teilweise in Anpassung an spezielle Eigenschaften des zu untersuchenden Stoffes. Im folgenden wird nur auf solche Modifikationen eingegangen, die im biologischen Laboratorium ohne besonders zeitraubende Vorkehrungen ausgeführt werden können; ausgesprochene Präzisionsmethoden sind übergangen worden, da sie nur bei großer Erfahrung und experimenteller Geschicklichkeit die entsprechenden Ergebnisse zeitigen.

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus 1. einer Gasquelle, 2. dem Sättiger, 3. dem Absorptionsgefäß und 4. einem Meßinstrument für das durchgehende Gas. Der Sättiger und das Absorptionsgefäß befinden sich in einem Wasserthermostat.

1. Gasquelle. Am einfachsten ist an und für sich die Benutzung der atmosphärischen Luft, die mittels einer hintergeschalteten Wasserstrahlluftpumpe durch die Apparatur gesaugt wird. Diese Anordnung ist aber praktisch kaum zu gebrauchen, da es sehr schwer ist, einen genügend langsamen und zudem konstanten Luftstrom auf diese Art zu erzeugen. Nur bei ganz rohen, nur zur allgemeinen Orientierung dienenden Versuchen wird man davon Gebrauch machen können. Im allgemeinen benutzt man am besten einen sogenannten Aspirator, wie er S. 2143 bei der Eichung von Strömungsmessern beschrieben ist. Die Luft passiert, bevor sie in den eigentlichen Apparat eintritt, erst ein Natronkalkrohr, wo sie ihren Kohlensäure- und Wassergehalt abgibt. Hat man es mit sauerstoffempfindlichen Substanzen zu tun, so wählt man am besten Stickstoff als indifferentes Gas. Er wird aus der Bombe in einen großen Gasometer übergeführt und von dort zum Versuch entnommen. Direkt aus der Bombe zu entnehmen, empfiehlt sich weniger, da sich dann die Strömungsgeschwindigkeit nicht entsprechend regulieren läßt. Der Stickstoff passiert, bevor er in die Apparatur gelangt, erst ein mit gelbem Phosphor beschicktes U-Rohr oder eine Waschflasche mit alkalischer Pyrogallol-lösung, wodurch die im käuflichen Stickstoff immer enthaltenen Sauerstoffreste entfernt werden. *Pearce und Snow*¹⁾ erzeugen einen konstanten Gasstrom elektrolytisch durch Zerlegen von Wasser. Es hat dies den großen Vorteil, daß man nicht nur einen vollkommen gleichmäßigen Strom erhält, sondern gleichzeitig auch das durchgegangene Volumen mittels eines zwischengeschalteten Silbercoulometers absolut genau messen kann. Überdies kann man sich aus der abgeschiedenen Silbermenge die Gesamtzahl Mole Wasserstoff und Sauerstoff berechnen. (Die Gesamtanordnung des Apparates nach *Pearce und Snow* zeigt die Fig. 1293, die gewissermaßen als Musterbeispiel für die Methode überhaupt dienen soll.) Die Generatoren bestehen aus weithalsigen Glasflaschen von ungefähr 3-5 l Inhalt, die bis zum Hals mit 25%iger Natronlauge gefüllt sind. Als Elektroden sind rechteckige Nickeldrahtgaze-stückchen von 8 × 15 cm verwandt, die an kräftigen Nickelstangen befestigt sind. Die Nickelstangen gehen durch Glasröhren, der Zwischenraum zwischen Stange und Glasrohrwandung ist mit Paraffin ausgegossen, das obere Ende ist zudem mit Siegelack verschlossen. Als Silbercoulometer verwendet man am besten eines

¹⁾ Journ. phys. chem. 31. 231 bis 239 (1927).

mit einer Tonzelle („Pukallzelle“¹⁾), wie es von *Richards*, *Collins* und *Heimrod* beschrieben wurde (Fig. 1294). *A* ist ein Glashaken, *B* ein Glasring zum Aufhängen der Elektrode *C* (Anode) und der Tonzelle *D*. Die Anode ist aus reinem Silber, ihre Form ist beliebig. *E* ist ein Platintiegel, der als Kathode dient. Die Tonzelle wird erst mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht, dann mit destilliertem Wasser sehr gründlich ausgewaschen und schließlich längere Zeit auf ungefähr 130° erhitzt, um auch die letzten Spuren Salpeter-

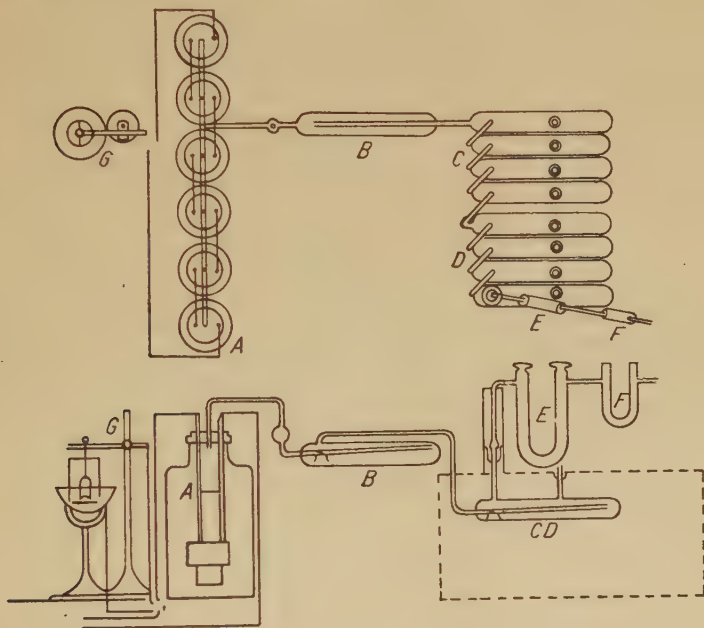


Fig. 1293.

(Aus *Pearce* und *Snow*: Journ. phys. chem. **31**, 231 [1927].)

säure zu entfernen. Zur Füllung des Voltameters dient eine Lösung von 10 bis 20 g reinstem Silbernitrat in 100 cm³ Wasser. Nach Beendigung des Versuches wird der Elektrolyt vorsichtig ausgegossen, der Tiegel zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen, dann einige Stunden mit einer dritten Wasserfüllung stehen gelassen und weiterhin über Nacht mit einer weiteren Wasserfüllung. Am nächsten Morgen wird er zweimal mit reinem Alkohol ausgespült, dann bei 160° getrocknet und schließlich nach dem Abkühlen gewogen.

Die Berechnung der erzeugten Gasmenge erfolgt auf Grund folgender Überlegung: Das im Voltameter abgeschiedene Silber

¹⁾ Zu beziehen von der Staatlichen Porzellanmanufaktur, Berlin.

und der im Generator erzeugte Sauerstoff bzw. Wasserstoff müssen äquivalente Mengen sein, d. h. also, einem abgeschiedenen Gramm-äquivalent Silber 107.88 g muß 1.008 g Wasserstoff + 8.00 g Sauerstoff entsprechen. Nun nimmt nach einem bekannten Satz ein Grammmolekül eines Gases den Raum von 22.412 l (bei 0° und 760 mm) ein, 1.008 g Wasserstoff und 8.00 g Sauerstoff sind $\frac{1}{2} + \frac{1}{4} = \frac{3}{4}$ Grammmolekül, also sind $\frac{3 \cdot 22.412}{4} = 16.809$ l

Wasserstoff von einem der Generatoren geliefert worden. Durch die Sättiger usw. sind aber sechsmal so viel gegangen, da wir ja sechs hintereinander geschaltete Zellen benutzen, von denen jede

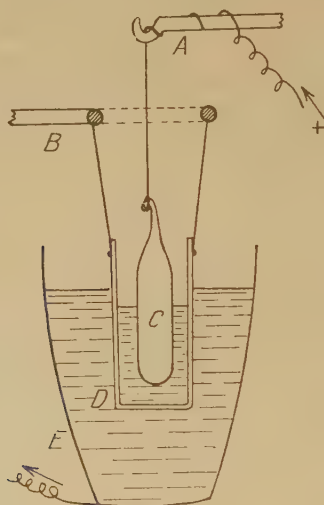


Fig. 1294.

die eben berechnete Menge lieferte. Diese Unrechnung kann man sich aber meistens ersparen, indem man direkt Grammmole Sauerstoff + Wasserstoff mit Grammmolen Stoff in Beziehung bringt. Näheres über die Berechnung siehe weiter hinten. Wenn wegen der Kostenfrage die Verwendung des immerhin nicht gerade billig herzustellenden Coulometers nicht in Frage kommt, läßt sich als Ersatz auch ein Amperemeter als Strommesser verwenden, die Genauigkeit ist aber wesentlich geringer, ungefähr gleich der bei direkter Messung des Gasvolumens. Bei der Berechnung kann man für 1 Amp. Stunde ungefähr 700 cm³ Sauerstoff + Wasserstoff ansetzen.

2. Sättiger. Die Sättiger müssen eine möglichst große Berührungsfläche des zu untersuchenden Stoffes mit dem durchströmenden Gas gewährleisten, gleichzeitig aber auch dem Gas

beim Durchgang einen möglichst geringen Widerstand entgegenzusetzen, da sich sonst das Dampfdruckgleichgewicht nicht gegen den atmosphärischen Luftdruck einstellt (der später bei der Berechnung benutzt wird), sondern gegen einen Druck, der um den gleichsinnig wirkenden hydrostatischen Gegendruck des Sättigers

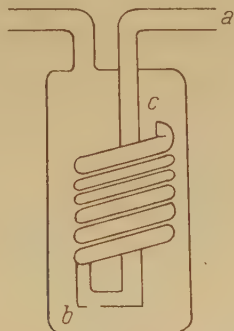


Fig. 1295.

größer ist. Es sind verschiedene Konstruktionen in Vorschlag gebracht worden, die aber teilweise den eben erörterten Bedingungen zu wenig genügen, teilweise zu unhandlich oder zu kompliziert sind. Als Beispiel eines einfachen und doch gut wirksamen Sättigers

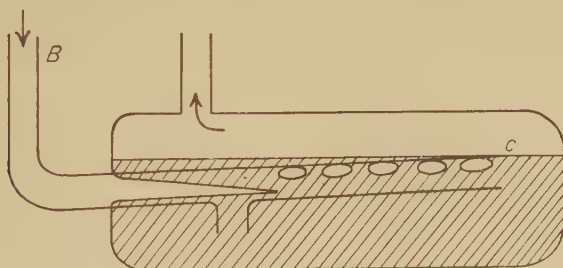


Fig. 1296.

sei der nach *Gahl*¹⁾ angeführt (Fig. 1295). Er wird bis etwa über das untere Ende der Spirale mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Das bei *a* eintretende Gas nimmt in dem kleinen Trichter bei *b* Flüssigkeit mit durch die Spirale und verläßt diese gesättigt bei *c*. Die mitgeführte Flüssigkeit wird gleichzeitig bei *c* ausgestoßen.

Einen anderen, auch recht gut wirksamen Sättiger gaben *Bichowsky* und *Storch*²⁾ an (Fig. 1296). Das Gas tritt bei *B* aus einer

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **33**. 178 (1900).

²⁾ Journ. amer. Chem. Soc. **37**. 2696 (1915).

engen Düse aus und nimmt beim Durchströmen des leicht aufsteigenden Rohres *BC* von der Flüssigkeit immer neue Anteile mit. Die Flüssigkeit strömt dabei durch die Öffnung links bei *B*. Das Gas hat also nur die geringe Flüssigkeitssäule zu überwinden, die der Neigung der durchströmten Röhre entspricht, so daß also der hydrostatische Gegendruck denkbar gering ist.

3. Absorptionsgefäße. Die Art der Absorptionsgefäße richtet sich in erster Linie nach den Eigenschaften des zu absorbierenden Stoffes aber auch hier ist wieder auf möglichst geringen inneren Widerstand zu achten. Sehr einfach läßt sich ein Absorptionsgefäß für Wasser herrichten. Ein größeres U-Rohr mit Glasstopfen füllt man mit Glasperlen, die mit Phosphorpentoxyd dicht überzogen sind. Dieser Überzug läßt sich leicht erzielen, indem man die Perlen in einer Flasche mit Phosphorpentoxyd

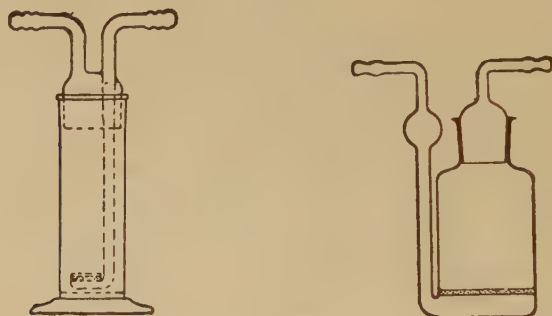


Fig. 1297.

schüttelt. Bei Verwendung eines so stark wasseranziehenden Mittels wie Phosphorpentoxyd muß durch Hinterschalten eines zweiten Absorptionsgefäßes dem Eindringen von Luftfeuchtigkeit vorgebeugt werden. Dieses zweite Gefäß wird selbstverständlich später nicht mitgewogen. Andere Stoffe wie Wasser soll man, wenn irgend möglich, chemisch im Absorptionsgefäß zu binden suchen und sie dann analytisch bestimmen. In diesem Falle sind Waschflaschen mit einer Glassinterplatte, wie sie neuerdings in den Handel gebracht werden, sehr gut zu verwenden (Fig. 1297). Sie haben eine große Berührungsfläche zwischen zu absorbierendem Stoff und Absorptionsflüssigkeit, gleichzeitig ist ihr innerer Widerstand nur 2 bis 3 cm Wassersäule. Absorptionsgefäße nach Art der sogenannten Kaliapparate, die zwar sehr gut absorbieren, kommen wegen ihres großen hydrostatischen Gegendruckes nicht in Frage. Bei höherem Siedepunkt des zu untersuchenden Stoffes wird man öfters die übergegangenen Mengen durch einfache Kondensation im Absorptionsgefäß festhalten können. Es ist dies besonders

dann möglich, wenn der Dampfdruck bei einer höheren Temperatur bestimmt werden soll. Das Absorptionsgefäß wird in einem Ätherkohlendäuregemisch auf zirka -70°C abgekühlt. Die Verbindungslleitung zwischen Sättiger und Absorptionsgefäß muß, um eine vorzeitige Kondensation zu vermeiden, mittels eines darum gewickelten Drahtes elektrisch auf etwas über Thermostattemperatur angewärmt werden¹⁾.

4. Messung des Gasstromes. Wenn eine gut arbeitende Gasuhr zur Verfügung steht, ist unbedingt diese zur Messung des durchgegangenen Gasvolumens zu benutzen. Wenn keine Luft, sondern Stickstoff oder ein anderes indifferentes Gas verwandt wird, ist dieses erst einige Zeit durchzuleiten, damit das als Sperrflüssigkeit in der Gasuhr befindliche Wasser damit gesättigt und der Sauerstoff daraus verdrängt wird. Ein Strömungsmanometer läßt sich nur dann verwenden, wenn man durch ständige Beobachtung sich über die vollkommene Gleichmäßigkeit des Gasstromes vergewissern kann und ihn gegebenenfalls entsprechend reguliert. Man kann auch ohne besonderes Meßinstrument auskommen, wenn man den oben angegebenen Aspirator sich eicht und die Flaschenwandung mit Teilstrichen versieht. Alle diese Meßmethoden sind aber nicht von einer solchen Genauigkeit, wie man sie in der oben geschilderten Methode der elektrolytischen Herstellung einer bestimmten Gasmenge erreicht.

Aufbau der Apparatur: Die Zusammenstellung der einzelnen Bestandteile geht zur Genüge aus Fig. 1293 hervor, die Modifikationen bei Verwendung einer anderen Gasquelle ergeben sich von selbst. Es ist aber noch nötig, auf gewisse Einzelheiten näher einzugehen. Von den Sättigungsgefäßen sind mindestens zwei, besser drei bis vier einzuschalten, um mit Sicherheit Sättigung des Gasstromes zu erreichen, auch ist es unter Umständen zweckmäßig, zwei Absorptionsgefäße zu benutzen. Sättiger und Absorptionsgefäße müssen sich unbedingt in einem genau regulierbaren Wasserthermostat befinden, da der Dampfdruck sehr stark von der Temperatur abhängt. In der Gegend der Zimmertemperatur verdoppelt sich der Dampfdruck bei einer Temperatursteigerung von 10°C ! Die Temperatur ist also auf mindestens 0.1° konstant zu halten. Die einzelnen Gefäße sind tunlichst durch Schliffe oder auch Quecksilberschlüsse zu verbinden. Wenn aus Gründen der Einfachheit und Billigkeit aber doch Gummischlauchverbindungen gewählt werden, so sind diese möglichst kurz zu gestalten, so daß Glas auf Glas stößt. Kautschuk nimmt aus feuchten Gasen leicht Wasser auf oder gibt solches an trockene Gase ab. Falls man den Gasstrom mittels einer Gasuhr mißt, so

¹⁾ Herbst: Kolloidchem. Beih. 23. 318 (1927).

ist er vor Eintritt in die Apparatur mit Chlorkalzium zutrocknen. Bei der Berechnung des durchgegangenen Gasvolumens später ist aber zu berücksichtigen, daß der Gasstrom feucht gemessen ist, daß also das Volumen des Wasserdampfes bei der Temperatur des Versuchsraumes abgezogen werden muß. Das wirklich durchgegangene Volumen berechnet sich nach der Formel

$$V = \frac{(P - p) V_t}{p}$$

wobei V das Volumen des trockenen Gases, V_t das von der Gasuhr angezeigte Volumen, P der derzeitige Barometerstand, p der Wasserdampfdruck bei der Temperatur t ist. Letzterer ist aus den Tabellen von *Landolt-Börnstein*, 5. Aufl., S.1316, zu entnehmen.

Ausführung des Versuches: Nach Wägung der Sättiger oder der Absorptionsgefäße oder beider zusammen wird der Apparat zusammengesetzt und der Gasstrom eingeschaltet. (Bei analytischer Erfassung des Stoffes erübrigt sich selbstverständlich eine Wägung der Absorptionsgefäße.) Besteht der Verdacht, daß der zu untersuchende Stoff nicht ganz frei von leichten flüchtigen Bestandteilen ist, so müssen die mit Substanz beschickten Sättiger bei etwas über Thermostatterperatur ein bis zwei Stunden durchlüftet und dann erst in den Apparat eingebaut werden. Um sich in diesem Falle Sicherheit zu verschaffen, daß beim Versuch die leichter flüchtigen Bestandteile wirklich entfernt waren, wiederholt man den Versuch anschließend nochmals. Die Ergebnisse sind dann meistens, wenn die Substanz nicht zu sehr verunreinigt war, befriedigend. Während des Versuches wird ständig der Barometerstand abgelesen; bei zufälligen plötzlichen starken Änderungen des Luftdruckes wird der Versuch am besten abgebrochen. Die Dauer des Versuches hängt von der Flüchtigkeit der Substanz ab und ist öfter nur durch wiederholte Versuche zu ermitteln; sie schwankt zwischen ungefähr drei Stunden bis zu einem Tag. Man arbeitet mit einer Strömungsgeschwindigkeit von nicht mehr als 3 bis 4 l pro Stunde. Nach Beendigung des Durchleitens werden die zu wiegenden Gefäße mit einem Lappen abgewischt, im Exsikkator getrocknet und auf die Temperatur des Wägeraumes gebracht, dann gewogen oder es erfolgt gleich anschließend an den Versuch die chemische Analyse.

Berechnung: Die drei gemessenen Größen: übergeführtes Gasvolumen V , übergeführte Menge m und Barometerstand, genügen, um den Dampfdruck p bei der Temperatur t^0 zu berechnen. Die Berechnung erfolgt auf Grund der Beziehung

$$\frac{p}{P} = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

wobei für n_1 die Anzahl Grammole übergeführter Stoff und für n_2 die durchgeleitete Gasmenge in Grammole einzusetzen ist oder aber man setzt dafür die Volumina des Stoffes und des übergeführten Gases bei der Versuchstemperatur ein, was zum selben Ergebnis führt. Die Umrechnung der gewichtsmäßig bestimmten Menge Stoff auf Volumen benutzt wieder die Tatsache, daß ein Grammole im Gaszustand bei der Temperatur t^0 den Raum von $22.412 (1 + t/273) l$ einnimmt. 1 g des Stoffes mit dem Molekulargewicht m erfüllt also den Raum von

$$\frac{22.412 (1 + t/273)}{m} l$$

und die übergeführte Menge x den Raum von

$$\frac{22.412 (l + t/273)}{m} \cdot x \text{ Liter,}$$

alles bei 760 mm Druck. Bei einem Barometerstand P ist dieser Wert noch mit $P/760$ zu multiplizieren; das so korrigierte Volumen sei V_p genannt. Bei dieser Berechnung ist t^0 immer die Thermostattemperatur; weicht diese von der herrschenden Zimmertemperatur ab, so ist auch noch das Volumen des durchgegangenen Gases zu korrigieren, denn das Volumen, das sich mit dem Stoff belädt, ist wieder ein anderes als das gemessene; es ist

$$V_t = V \cdot \frac{273 + t_2}{273 + t_1} \text{ Liter.}$$

Die endgültige Formel ist also

$$p = \frac{V_p}{V_p + V} \cdot P,$$

worin die auf die angegebene Weise berechneten Werte von V_p und v_t eingesetzt werden. Die Rechnung ist wesentlich einfacher, wenn man sich, wie oben beschrieben, eine bestimmte Gasmenge elektrolytisch erzeugt und direkt mit Molen rechnet. Es wird dann die leicht umgeformte Gleichung benutzt

$$p = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot P.$$

n_1 ist die übergeführte Menge Substanz in Grammole, also

$$= \frac{G_x}{\text{Molekulargewicht}}$$

(G_x ist übergeführte Menge in Gramm), n_2 wird aus dem Gewicht des im Coulometer abgeschiedenen Silbers erhalten. Bei der elektro-

lytischen Abscheidung von 4 g Äquivalent Silber werden in einer Zelle der Gasquelle 2 Mol Wasserstoff (H_2) und 1 Mol Sauerstoff frei, insgesamt 18 Mole Gas. n_2 ist folglich

$$\frac{G_a}{4 \cdot 107.88} \\ 18$$

oder

$$n_2 = \frac{G_s}{23.9733}$$

(G_s = abgeschiedenes Ag in Gramm), der endgültige Ausdruck somit

$$p = \frac{\frac{G_s}{\text{Mol.-Gew. der Substanz}}}{\frac{G_x}{\text{Mol.-Gew. der Substanz}} + \frac{G_s}{23.9733}} P$$

c) Methode zur Bestimmung kleiner Partialdrucke nach v. Halban und Siedentopf¹⁾.

Diese elegante und einfache Methode baut sich auf der bekannten Bestimmungsmethode des Wasserdampfpartialdruckes in Luft (der Luftfeuchtigkeit) durch Ermittlung des Taupunktes auf. Während aber durch die ursprüngliche Anordnung (siehe darüber dieses Handbuch, Abt. II, H. 4) nur die größeren Wasserdampftensionen einigermaßen genau gemessen werden können, wie sie in der normalen atmosphärischen Luft vorliegen, lassen sich mittels der *von Halbanschen* Methode auch die geringen Wasserdampfdrucke genau bestimmen, die z. B. bei biologischen Versuchen in „trockener Luft“ vorhanden sind. Es sind dies Partialdrucke unter 1 mm Hg, d. h. also Konzentrationen unter zirka 1 g pro Kubikmeter. Aber nicht nur den Wasserdampfpartialdruck kann man mit dieser Methode erfassen, es lassen sich auch für andere Flüssigkeiten die Partialdrucke in einem Gemisch mit Luft (oder anderen Gasen) leicht und bequem feststellen, wenn nur diese Stoffe einigermaßen rein sind. Diese letztere Möglichkeit ist von besonderer Wichtigkeit für pharmakologische Versuche, wo die Inhalationswirkung von verdampften flüssigen Stoffen geprüft werden soll.

Die Grundzüge der Methode sind folgende: Es wird auf einem Metallstab ein bestimmtes unveränderliches Temperaturgefälle erzeugt, das die in Betracht kommenden Sättigungs- bzw. Taupunkturen miteinschließt. Das zu untersuchende Gas strömt

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 40, 861 (1927).

an dem Metallstab vorbei und bildet bis zu einer gewissen Höhe Tau auf ihm. Aus der Lage der Betauungsgrenze wird die Konzentration des Flüssigkeitsdampfes im Gas ermittelt.

Für die Apparatur (Fig. 1298) und deren Bedienung sei im folgenden die Originalbeschreibung gebracht, da diese an Klarheit und Exaktheit nichts zu wünschen übrig läßt:

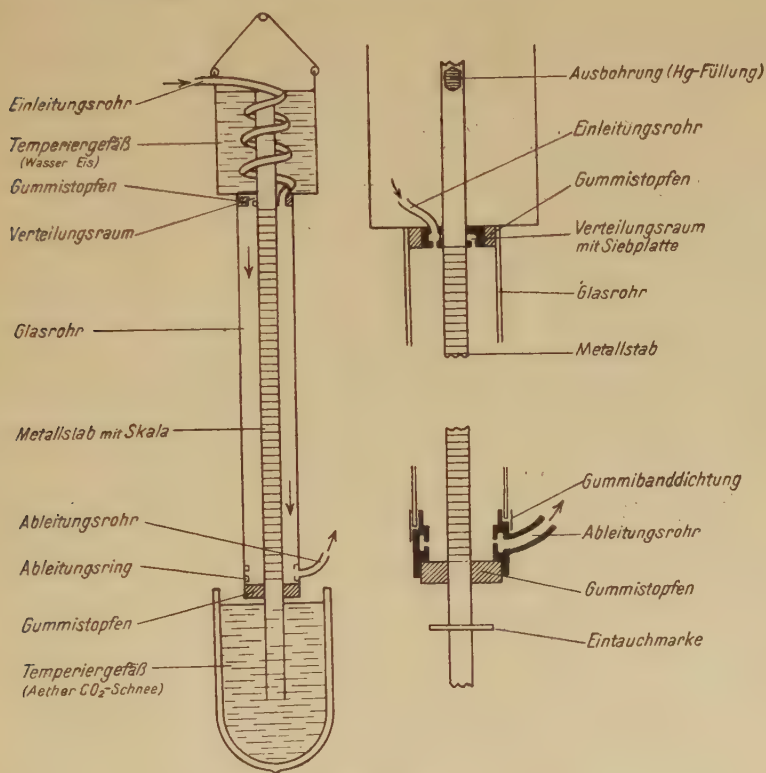


Fig. 1298.

(Aus Halban und Siedentopf: Zeitschr. f. angew. Chem. 40. 661 [1927].)

„Ein senkrecht stehender massiver Metallstab aus Messing, 60 cm lang und 2.5 cm dick, taucht mit dem unteren Teil 10 cm tief in ein Bad aus Äther und fester Kohlensäure, Temperatur zirka -76° ; das obere Ende durchbricht ebenfalls mit 10 cm Länge den Boden eines angelöteten Behälters mit einer Füllung aus Eis und Wasser (Temperatur 0°). Auf dem Stabe bildet sich im Verlauf von etwa einer halben Stunde ein bestimmtes, annähernd linear verlaufendes Temperaturgefälle von 0° bis -76° aus.

Der Messingstab ist in einen Glaszylinder von etwa 5 cm lichter Weite eingebaut; den Abschluß zwischen Stab und Zylinder

bilden zwei durchbohrte Gummistopfen. Das zu untersuchende Gas streicht durch entsprechende Zuleitungen von oben nach unten durch den aus Stab und Glasrohr gebildeten Hohlzylinder und wird einige Zentimeter über dem Flüssigkeitsspiegel des unteren Kältebades wieder abgeführt.

Die Zuführung des Gases erfolgt durch eine im oberen Bade liegende Temperierschlange zu einem Verteilungsraum mit feingelochtem Boden, die Ableitung durch einen auf der Innenseite mit einem Kranz von Löchern versehenen hohlen Messingring. Die durch die brausenartige Zu- und Abfuhr bedingte gleichmäßige Verteilung des Gases über den Raum um den Metallstab ist notwendig, um eine in gleicher Höhe verlaufende, eindeutige Betauungsgrenze zu erzielen. Das Ableitungsstück soll vom Stab gut wärmeisoliert (Gummistopfen, weiter Ableitungsring), und die Bohrungen dürfen nicht zu klein sein, um besonders bei höheren Konzentrationen ein Zufrieren der Abzugslöcher zu vermeiden.

Der mittlere oder Meßteil des Stabes ist auf Hochglanz poliert, um eine Betauung bzw. Bereifung besser sichtbar zu machen und mit irgendeiner Unterteilung versehen. Die Teilstriche sollen möglichst fein eingerissen werden. Zum Schutz gegen chemische Angriffe kann der Stab vergoldet sein, aber auch dann muß er von Zeit zu Zeit nachpoliert werden.

b) Eichung: Zur Bestimmung des Gehaltes permanenter Gase an den Dämpfen von Wasser, Benzol, Alkohol und ähnlichen flüchtigen Stoffen ist es am einfachsten, den Apparat mit bekannten Konzentrationen empirisch zu eichen und den Zusammenhang zwischen Konzentration und Lage der Taugrenze dann graphisch auszuwerten. Gasgemische mit bekannten Partialdampfdrücken wurden in bekannter Weise durch Absättigung eines Gasstromes bei konstanter Temperatur und entsprechender Verdünnung hergestellt. Der übrige Verlauf einer Eichung geht aus der Bedienungs-vorschrift hervor.

c) Bedienung: Vor der eigentlichen Messung muß das Innere des Apparates von störenden Fremdgasen und Stoffen, z. B. anhaftender Feuchtigkeit befreit werden. Man leitet deshalb das zu untersuchende Gas erst so lange durch den Apparat, bis sich dieser damit gewissermaßen ins Gleichgewicht gesetzt hat. Zur Bestimmung sehr kleiner Konzentrationen ist es sogar angebracht, erst das von Dampf freie Gas allein, bei der Bestimmung der Luftfeuchtigkeit also erst (vorteilhaft über Ätznatron und Phosphor-pentoxyd) getrocknete Luft solange durchzuleiten, bis der Apparat frei ist von Stoffen, die die Messung stören könnten.

Hierauf wird der Apparat gekühlt: Das untere Ende wird bis zur Eintauchmarke in ein mit Ätherkohlsäurebrei gefülltes

Dewargefäß getaucht, der obere Behälter wird mit Wasser und Eis gefüllt. Das Gas streicht dauernd durch den Apparat, denn der sich auf dem Stab einstellende Temperaturverlauf ist von der Strömungsgeschwindigkeit nicht ganz unabhängig (s. u.). Die Durchkühlung erfordert etwa eine halbe Stunde. Die Zusammensetzung der Temperierbäder wird natürlich jeweils nach den in Betracht kommenden Stoffen gewählt. Hat man den Apparat zuerst mit dem trockenen Gas allein behandelt, so darf nach erfolgter Durchkühlung noch keinerlei Betauung auftreten, oder wenigstens muß die Betauungsgrenze noch wesentlich unterhalb des später in Betracht kommenden Meßbereiches liegen. Man schaltet dann auf das zu untersuchende Gas um.

Für die genannten Dimensionen hat sich ein Gasstrom von etwa 5 l pro Minute als brauchbar erwiesen. Ein mehr oder weniger von 10 % ist ohne erheblichen Einfluß. Man kann natürlich auch mit weniger Gas, z. B. 1 l pro Minute, arbeiten, aber für diese Strömungsgeschwindigkeit muß dann eine besondere Eichkurve aufgenommen werden, und die Einstellungen der Taugrenzen selbst dauern, besonders bei den kleinsten Konzentrationen, entsprechend länger.

Auf dem Stabe bildet sich in kurzer Zeit ein Niederschlag aus, je nach der Lage des Gefrierpunktes des Stoffes als Reif oder flüssig als Tau bzw. in Form feiner Tröpfchen. Bei sehr kleinen Konzentrationen ist die obere Grenze der Betauung während der ersten Minuten mit der Lupe, später und bei größeren Konzentrationen sofort mit dem freien Auge gut erkennbar. Die Höhenlage dieser Betauungsgrenze ist nun das Maß für die vorhandene Konzentration.

Der angenäherte Wert der Betauungshöhe stellt sich verhältnismäßig rasch ein, wenn die Konzentrationen nicht allzu klein sind. Im Verlauf der nächsten halben Stunde wächst die Betauung noch um einige Millimeter, um damit einen stationären Grenzwert zu erreichen.

Die Eichung läßt sich beschleunigen, wenn man den Tau für eine bestimmte Konzentration erst, wie oben beschrieben, von unten nach oben wachsen läßt, dann die Konzentration für kurze Zeit erhöht und damit einen um einige Zentimeter höher liegenden Niederschlag auf dem Stabe erzeugt; hierauf geht man auf die ursprüngliche Konzentration zurück, so daß der neugebildete, verhältnismäßig dünne Tau wieder teilweise abgebaut wird. Man gabelt so die gesuchte Betauungsgrenze durch zwei Endwerte ein, von denen der von unten erhaltene noch zu klein und der von oben erhaltene noch etwas zu groß ist, und kann auf diese Weise die Eichung eines Stabes erheblich schneller durchführen.

Im laufenden Betriebe hat der Apparat von selbst genügend Zeit, sich auf den Endwert einzustellen; auf Konzentrationsvergrößerung reagiert er fast unmittelbar, auf Konzentrationsverminderung etwas langsamer, und zwar besonders dann, wenn der schon gebildete Reif ziemlich dick ist. Doch ist auch hier der Vorgang bei einiger Übung wenigstens qualitativ in wenigen Minuten vernehmbar. Immerhin empfiehlt es sich, Bereifungen mit größerer Schichtdicke von Zeit zu Zeit abzubauen oder gegebenenfalls einen zweiten Apparat in Reserve zu halten.

Soll der Apparat außer Betrieb gesetzt werden, so nimmt man den Stab aus dem unteren Kältebade heraus, entleert das obere und leitet so lange trockene Luft o. dgl. durch, bis der Stab von jedem Niederschlag befreit ist. Ein Übergang der Bereifung in den flüssigen Zustand ist tunlichst zu vermeiden, denn eine hochpolierte Metalloberfläche ist gegen Feuchtigkeit nie ganz unempfindlich."

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß sich durch Höher-schieben des Temperaturgefälles — etwa, indem man das untere Temperiergefäß mit schmelzendem Eis beschickt, das obere mit siedendem Wasser — auch größere Partialdrucke messen lassen.

SACHREGISTER

(Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen)

A

Abblendung des Schließungsschlages 1008.
 Abhaltung des Anodengleichstromes vom Lautsprecher 1258.
 Abkürzungen, amerikanische 943.
 Ablaufläche, capillare 1490.
 Ableitung bioelektrischer Ströme 1159.
 Ablesen der Höhe einer Flüssigkeitssäule 2092.
 Abreißmethode 1560.
 Abreißvolumen 1554.
 Abschirmung magnetischer Störungen 1309.
 Abschwächerschaltungen 1109.
 Absolute Spannungsmessung am E. K. G. 1184.
 Absorption, photochemische 1727, 1835.
 —, stärkste Richtung 151, 234.
 —, thermische 1727, 1835.
 — von Blut 1736.
 — des Lichtes 1850.
 Absorptionsdiagramm von Gläsern 1834.
 — — Kaliumchromat 1833.
 — — Ferriammonium-zitrat 1837.
 Absorptionsgefäße, Herstellung 1900.

Absorptionsgesetze des Lichtes 1853.
 Absorptionskoeffizient, Definition 785, 786, 794.
 —, Bestimmung 792 ff.
 Absorptionsrichtung, Drehung 268.
 Absorptionsrohr von Baly 1827.
 Abzweigrheostat 330.
 Abzweigungswiderstand 132.
 Additionsgesetz von Plotnikow 1733.
 Additionsmaschine 12.
 Additions- und Subtraktionsfarben 156.
 Adhäsion 1483.
 Adhäsionsplatte 1558.
 Adhäsionsring 1561.
 Adrenalin, Bestimmung des Molekulargewichtes 739.
 Adsorption von Kolloiden 1483.
 Adsorptionsschicht, Dicke der — 1483.
 Adsorptions- und Teilungskoeffizient, Bestimmung, capillaranalytische 679.
 Affinitätskonstanten 400.
 —, Beziehung zum Hydrolysegrad der Salze 407.
 — amphoterer Elektrolyte 420 ff.
 — schwacher Säuren und schwacher Basen 399ff.

Aggregatpolarisation 240.
 Aktionsströme, Abhörung 1170 ff.
 — bei Vorstellungen und Gedanken 1171.
 Aktive Masse 615.
 Aktivität der Wasserstoffionen 1447.
 Aktivitätskoeffizient, Brönstedtsche Formel 1969.
 —, Debye-Hückelsche Formel 1968.
 —, Definition 1965.
 —, mehrwertiger Ionen 2013.
 — des Wasserstoff- und Hydroxylions 2026.
 Aktivitätstheorie der starken Elektrolyte 1963.
 Akzor 100.
 Akzeptor 100.
 Alizaringelb 491.
 Alkaline drift 2076.
 Alkalität, Bestimmung 425 ff.
 — —, capillaranalytische 680.
 Alkaloide; polarographische Bestimmung 1442.
 Aesculin, als Löschfilter für Ultraviolettlicht 1757.
 Amalganelektroden 549.
 Aminosäuren, Alkohol-titration 2071.

- Aminosäuren, Formol-
 titration 2063 ff.
 —, Komplexbildung mit
 Neutralsalzen 2072.
 Ammoniumferricitrat,
 Absorptionsdiagramm
 1837.
 Ammoniumgemische 477.
 Ammoniumnitrat 123.
 —, Plastizität 180.
 Ammoniumoelat, saures
 186.
 Ammoniumoleathydrat
 189.
 Amorphie 174.
 Ampèresekunde 557.
 Ampholyte 1990 ff.
 —, Bjerrumsche Theorie
 2027 ff.
 Analysator 126.
 Analyse, magnetische 305.
 —, polarographische, Be-
 rechnung 1424.
 —, Empfindlichkeit 1434.
 Aneroidbarometer 2097.
 Anfangswiderstand des
 menschlichen Körpers,
 Messung 1009.
 Anioneneinfluß bei der po-
 larographischen Ana-
 lyse 1433.
 Anisalamidoazotoluol 198.
 Anisalparaminozimtsäure-
 äthylester 294.
 Anisotropie 167.
 Anlaufstrom 960.
 Anode 933, 936.
 Anodenbatterien 1273.
 Anodenfall 1324.
 Anodengleichrichtung 1016.
 Anodengleichstrom, Ab-
 haltung vom Laut-
 sprecher 1258.
 Anodengrenz Widerstand
 1068.
 Anodenkreis, Wirkungsgrad
 bei Wechselstromver-
 stärkung 1056, 1057,
 1059.
- Anodenpotentialmessung
 1423.
 Anodenrückwirkung 970.
 Anodenruhestrom 976.
 Anodenschutzgitter 978.
 Anodenschutzgitterschal-
 tung 981.
 Anodenstrom, Grenzen
 1101.
 —, Kompensation 1059.
 Anschmiegung 197.
 — flüssiger Kristalle 239.
 — an Tropfen 199.
 Antimonelektrode 2077.
 — nach *Brinkman* 2079.
 — nach *Shukoff* 2078.
 Apparate zur Hörprüfung
 1234.
 Äquivalentkonzentration
 eines Ions 401.
 Äquivalentleitfähigkeiten
 einiger Ionen 424.
 Aräometer 767 f.
 Arbeitskurve 970, 1140.
 Arbeitspunkt, richtige
 Wahl 1050.
 — des Gitters 969.
 Arithmometer (Rechen-
 maschine) 15.
 Arrheniussches Modell 91.
 Arsen, potentiometrische
 Mikrotitration 1940.
 Arsenwasserstoff, Zer-
 setzung 63.
 Aschenanalyse, polaro-
 graphische Feststellung
 der Abwesenheit der
 Schwermetalle 1436.
 —, Bleibestimmung 1439.
 Asphalt, als Filter für
 Wärmestrahlen 1765.
 Assoziation 752.
 — und Molargewicht
 601 ff.
 Assoziationsfaktor 602.
 Assoziationsgrad 602.
 Assoziationisotherme 637.
 Äthylazetat, Verseifung
 66.
- Äthylazetat, Verseifung mit
 Ammoniak 92.
 —, Verseifungsgeschwin-
 digkeit 460 ff.
 Atomgewicht 573.
 Atomgewichtssumme 573.
 Atomgruppenzahl 577.
 Atomzahl 575 ff.
 Attraktion, molekulare
 Reichweite 1482.
 Ätzspuren bei flüssigen
 Kristallen 249.
 Audiometer 1078.
 Audionschaltung 1022.
 Aufbau, Kapazitätsarmer
 1305.
 — von Röhrenschaltungen
 1304.
 Aufnahme akustischer
 Energie 1193.
 Aufnahmekapsel, elektro-
 magnetische, zur Herz-
 tonverstärkung 1227 ff.
 Aufnahmen, phonographi-
 sche, auf elektrischem
 Wege 1216.
 —, —, Verstärkung 1218 f.
 Aufrichtung flüssiger
 Kristalle 198.
 Aufzählen 165.
 Ausbleichen von Cyanin
 1728.
 — — organischen Farb-
 stoffen 1728.
 Ausdämpfverfahren zur
 Reinigung von Appa-
 raten 690.
 Ausgleichsrechnung 23.
 Auslöschungsrichtungen
 151.
 Aussalzeffekt 906.
 Ausschaltung einzelner
 Frequenzen (Brücken-
 methode) 1200.
 — von Frequenzen mit
 Kettenleitern 1196.

Ausschaltung eines Kettenleiters 1199.
 — von Mikrophonen an einem Verstärker 1205.
 Ausscheidungspotentiale der Kationen 1428.
 — organischer Verbindungen 1429.
 Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen 953.
 Auswägen von Kolben usw. 771, 784.
 — einer Pipette 771.
 Auswitterung 1488, 1545.
 Autokatalyse 88.
 Azetatgemische 476.
 —, Berechnung der scheinbaren Dissoziationskonstanten 2010.
 Azidimetrie, potentiometrische Mikrotitration 1944.
 Azidität, Bestimmung 425 ff.
 —, —, elektrometrische 440.
 —, —, Indikatorenmethode 442.
 —, —, kapillaranalytische 680.
 —, —, katalytische 454.
 —, —, Anwendungsbereich 469.
 —, —, statische Methode 440.
 —, —, titrimetrische 432.

B

Bakterientrennung, kapillare 1488.
 Balyrohr für Lichtabsorption 1827.
 — — —, Kippstativ 1827.
 Bändchenmikrophon. 1214.
 Bangersche Methode, Modifikation von *Rast*. 743.
 Barograph 2098.
 Barometer 2092, 2094 ff.

Barometerprobe 2103.
 Basen, potentiometrische Mikrotitration 1944.
 —, schwache, Affinitätskonstanten 399 ff.
 — Theorie 1957.
Bashforth-Adamssche Tabellen 1552.
 Batteriegekoppelte Widerstandsverstärker 1137.
 Bau der Elektronenröhre 932 ff.
Bechholdsches Phänomen 1487.
Beckmannsches Thermometer 674, 723.
Beers Lichtabsorptionsgesetz 1853.
 Befestigung sockelloser Röhren 1278.
 Beleuchtung, seitliche 149.
 Belichtungskosten für Ausmessen der Spektra 1832.
 Benetzbarkeit 1483, 1485 ff, 1494.
 Benetzung 1465, 1479, 1483 ff., 1491.
 —, absolute 1488.
 Benetzungsadsorption 1482.
 Benetzungsdruck 1502.
 Benetzungshinderung 1485, 1486, 1495.
 Benetzungsspannung 1484.
 Benetzungswärme, Bestimmung 1541 ff.
 Benzoin 178.
Bertrandsche Linse 153.
 Beugungsfarben 310.
 Bezugsselektroden 535.
 Biegung flüssiger Kristalle 207.
 Bildkraft 957.
 Bioelektrische Ströme, Ableitung 1159.
 Bismut, polarographische Bestimmung 1428, 1435, 1442.

Bjerrumscher Keil 499.
 Blasendruckmethode 1556.
 Blätter, Rotationsapparat 1720.
 Blatthalter 1256.
 Blauglasfilter 1717, 1766, 1792 bis 1807.
 Blauviolettglas 1793.
 Blei, polarographische Bestimmung 1425, 1428, 1435, 1438, 1439, 1440, 1442.
 Blut, Abmessen 798.
 —, Absorption 1736.
 —, Defibrinieren 797.
 —, Einbringen in die Röhrchen 798.
 —, Eisenbestimmung 1939.
 —, Halogenbestimmung 1934.
 —, Lichtabsorption 1736.
 —, Mikrobestimmung des Zuckers 1943.
 —, Pufferung 2047.
 —, Wahl 797.
 Blutkörperchenvolumen, Einfluß des osmotischen Druckes 796, 805.
 Bodenextrakt, polarographische Kurve 1432.
 Bodenpotentialmessung, Anodenpotential 1423.
Böhmische Magnesiumlampe 1679.
 Bolometeränderungen, Messung kleinster 1085.
 Borax für Pufferlösungen 1452, 1460 f., 1463.
 Borsäure, Glycerintitration 2070.
 —, —, für Pufferlösungen 1449.
Bourdonsche Spirale 2122.
Braunsche Röhre 1262.
 Brennnlinien an Grenzflächen 301.
 Brennpunkte in stark verdrehten Tropfen 322.

Briefinhaltwärmephoto-
graphie 1671.
Brillen von *Hallauer* als
Schutz gegen Ultra-
violettlicht 1688.
Bromid, potentiometrische
Mikrotitration 1930.
Bromphenanthrensulfo-
säure 268, 294.
Bromphenanthrensulfo-
säurehydrat 187.
Bromsäure und Brom-
wasserstoff 96.
— und Jodwasserstoff 86.
Brownsche Wimmelbe-
wegung 240.
Brückenmessungen, Mi-
nimum 1111.
Brückenschaltung nach
Stadie 2086.
Brunsviga-Rechenmaschine
15.
Brustkrebs, Fluoreszenz-
photographie 1684.
Bunsen-Roscoe-Gesetz
1733.
Bürette für luftempfind-
liche Maßlösungen 1926.

C

Cadmium, polarographi-
sche Bestimmung 1428,
1442.
Cadmiumnormalelement
540, 1639.
Cailliteffekt 1852.
Canadabalsam 1746.
Celloglas, Durchlässigkeit
im Ultraviolettlicht
1757.
Cerammoniumsulfat als
Löschfilter für Ultra-
violettlicht 1757.
Charakteristik 954.
Chinhydronmessung nach
Schade und *Claussen*
1407.

Chinin, polarographische
Bestimmung 1429, 1442.
Chininsulfat als Löschfilter
für Ultraviolettlicht
1757.
Chinon, potentiometrische
Mikrotitration 1943.
Chinondihydroparadicar-
bonsäureester 169
Chlor als Lichtfilter für
Ultraviolettlicht 1750.
Chlorate, polarographische
Bestimmung 1442.
Chlorid, potentiometrische
Mikrotitration 1929.
Chloride bei der polaro-
graphischen Analyse
1433 ff.
Cholesterylazetat 178.
Cholin 333.
Chonohämatokrit 796 f.
—, Kalibrierung 800.
—, Reinigung 800.
Chrom, polarographische
Bestimmung 1428, 1442.
Colorimetrie 1881.
Corexglas, Durchlässigkeit
im Ultraviolettlicht
1757.
Coulomb 557.
Coulometer 557.
Cyanin, Ausbleichen 1728.

D

Dampfbäder, Temperatur-
einstellung mittels Ma-
nostat 687.
Dampfdruckmessung
2151 ff.
—, dynamische 2161.
—, statische 2154.
Dampfstromapparat für
Molargewichtsbestim-
mungen 711 ff., 718 f.
Dämpfung der Telephon-
membran 1248.
Dämpfungsmanometer
2121.

Dämpfungsmethode zur
Bestimmung der Leit-
fähigkeit 1628.
Dauerreihen der Indika-
toren 496.
Debye-Hückelsche Theorie
der starken Elektro-
lyten 1968.
Deckgläser, uhrglasförmige
127.
Demonstrationsversuche
für photochemische Ab-
sorption 1839.
— für Fluoreszenz 1676.
Depolarisatoren 531.
Depression, capillare 1487.
—, molare 895.
Destillationsapparat mit
Innenkondensation zur
Bestimmung des Ver-
teilungsgrades 721.
Detektorschaltung 1014.
Dialyse, elektrosmotische
853.
Dichroismus 150.
—, flüssiger Kristalle 234.
Dichte s. spezifisches Ge-
wicht.
Didymglasfilter 1807.
Dielektrizitätskonstante
911, 1283.
—, Messung 1096.
—, —, Kapazitätsmetho-
den 911, 921, 923 ff., 929.
—, —, Kraftwirkungs-
methoden 912, 930.
—, —, Schwingungen,
hochfrequente 917.
—, —, Wellenmethode
913, 927.
Differentialgalvanometer
1575.
Differentialgleichungen 51.
Differentialmanometer
2129.
Differential-Strömungs-
manometer 2134.
Differentialtitration, poten-
tiometrische 1928.

Differentiation 48.
 Differenzenschema 36.
 Diffusion, Bestimmung 857.
 —, — nach *Arrhenius* 861.
 —, — — *Heymann* 868.
 —, — — *Öholm* 865.
 —, — — *Scheffer* 860.
 —, — — *Svedberg* 863.
 — in Flüssigkeiten 858.
 — von Gasen 857.
 — flüssiger Kristalle 214.
 Diffusionspotentialen in
 Flüssigkeitsbrücken
 2081.
 Diffusionsspannung 529,
 533.
 Diffusionsstromlinien 172.
 Dinitrophenol 490.
 Dispersitätsgrad 1480, 1486.
 Dissoziation 173.
 —, elektrolytische 402.
 — und Molargewicht 572,
 601 ff.
 —, elektrolytische und
 Molargewicht 610 f., 613,
 622, 626.
 Dissoziationsgrad 433, 603.
 —, Abhängigkeit vom p_H
 bei einbasischen Säuren
 1975.
 —, Definition 1948.
 Dissoziationsisotherme 637.
 Dissoziationskonstanten
 400.
 —, Bestimmung bei mehr-
 basischen Säuren 1982,
 2017 ff.
 —, Beziehung zum Disso-
 ziationsgrad 400.
 —, scheinbare 1971, 1977,
 1978.
 —, — bei Gegenwart von
 Neutralsalzen 2016.
 —, thermodynamische Be-
 deutung 1961.
 —, Zahlenwerte 2014, 2029,
 2072, 2074.
 Dissoziationsrest 1976.
 Dissozierende Kraft 640.

Doppelbrechung 230.
 —, positive und negative
 156.
 Doppelchinhydronkette
 1648.
 Doppelgitterröhren 977.
 —, Kennlinien 980.
 Doppelkugeln 336.
 Doppelsaitengalvanometer
 1263.
 Doppelschicht, elektrische
 808 ff., 816.
 Doppelschraube in Kristall-
 tropfen 308.
 Dornstrahlung 1657, 1679.
 Drahtnetze als Graufilter
 für Lichtabschwächung
 1817.
 Drehkondensatoren 1292.
 Drehung der Polarisations-
 ebene 153.
 Dreifachröhre (*Loewe*) 1150,
 1152.
 Drosselkette 1197.
 Drosselspulen, Eigenkapa-
 zität 1352.
 Druck, osmotischer, Bestim-
 mung, indirekte 735.
 Druckmaß 2092.
 Druckmesser 2092 ff.
 Druckmikrophone 1202.
 Druckpumpe 132.
 Druckschwankungen, Regi-
 strierung 1089.
 Druckunterschiede, Mes-
 sung 2129.
 Druckwaage 2126.
 Dunkelzimmerlampe von
Wratten 1831.
 Durchgriff 963, 974.
 Durchlässigkeit der Körper
 für Wärmestrahlen 1667,
 1673.
 — der Gläser für Ultra-
 violettlicht 1834.
 Durchmesser, kritischer
 1488.
 Dynatron 985.

E

Ebullioskopie, Konvergenz-
 temperatur 683, 701.
Edersche Lösung 1727.
 Effekt von *Caillet* 1852.
 — — *Campton* 1673.
 — — *Moiré* 1818.
 — — *Plotnikov* 1675.
 — — *Raman* 1674, 1730,
 1841.
 — — *Tyndall* 1674.
 Eichung, Strömungsmesser
 2142.
 —, Verstärkereinrichtung
 1181.
 Eichungsflüssigkeiten zur
 Bestimmung der Wider-
 standskapazität 1612.
 Eigengeräusche einer Ver-
 suchsanordnung 1312.
 Eigenkapazität von Drossel-
 spulen, Messung 1352.
 Eigenschaften, kolligative
 640 ff.
 Einfülllöffel 681.
 Einheitsgerät für Röhren-
 schaltungen 1000.
 Einschnitte, scheinbare 287.
 Einstellungen 139.
 Einstellungsgeschwindig-
 keit der Antimonelek-
 troden 2079.
 Einzelsender 1083.
 Eisen, Bestimmung im Blut
 1939.
 —, meteorisches, polaro-
 graphische Analyse 1438.
 —, polarographische Bestim-
 mung 1428, 1433, 1442.
 —, potentiometrische Mi-
 krotitration 1937 ff.
 Eisenchlorid, Reduktion 71.
 Eisenchlorür 166, 168.
 Eisenzellentitrationscoulo-
 meter 568.
 Eiweiß, Halogen- und
 Silberbestimmung 1933.
 Eiweißfehler, farbiger Indi-
 katoren 494.

Elastizitätsgrenze 181.
 Elastometrie, Anwendungsgebiete 1386.
 Elektrische Innenheizung für Molargewichtsbestimmungen 710, 717.
 Elektrizitätsmenge 557.
 —, Bestimmung 557.
 Elektroden 1604 f.
 —, aufgebrannte 545.
 —, Platinieren 1605.
 —, unpolarisierbare 818 ff., 829 ff., 843, 850 ff.
 —, Vergiftung 556.
 — erster Art 529.
 — zweiter Art 531,
 — für potentiometrische Mikrotitration 1924.
 Elektrodengefäße 543.
 Elektrodynamometer 1596.
 Elektrokardiogramm, Spannungsmessung, absolute 1184.
 Elektrokardiograph mit Verstärkerrohren 1173 ff.
 Elektrokardiophonogramm 1172.
 Elektrokinese 807 ff.
 —, Methode 817 ff.
 —, Theorie 808 ff.
 — und Adsorption 811, 813, 816.
 — und Elektrolyte 811 ff.
 — und Nichtelektrolyte 810.
 — und thermodynamisches Potential 814.
 Elektrolyse von Jodsilber 167.
 Elektrolyte, amphotere Affinitätskonstanten 420 ff.
 —, starke Aktivitätstheorie 1963.
 Elektromagnet zum Rühren 696.
 Elektromagnetische Rührer für Molargewichtsbestimmung 694.

Elektrometerhalter 540.
 Elektronen 952.
 —, Austrittsgeschwindigkeit 953.
 Elektronenemission 944 u. ff.
 Elektronengitterstrom 1031.
 Elektronenröhren 1591.
 —, Bau 932 ff.
 — als Widerstand 990 u. ff.
 Elektronenstrom, Heizwirkung 961.
 Elektrosmose 807 ff., 839 ff.
 —, Methode 839 ff.
 —, Theorie 808 ff.
 — und Adsorption 811, 813, 816.
 — und Elektrolyte 811 ff.
 — und Nichtelektrolyte 810.
 — und thermodynamisches Potential 814.
 Elektrostethoskop 1231.
 Elektrotitration 2021 ff.
 Elementarstrahlen, Registrierung 1116.
 —, Hörbarmachung 1117.
 Elemente, nicht umkehrbare 527.
 —, umkehrbare 527.
 Empfindlichkeit der polarographischen Analyse 1434.
 — des Ohres für die Tonhöhe 1247.
 — eines Telefons 1246.
 — eines Verstärkers, Prüfung 1192.
 Enantiotropie 162.
 Endröhren 986.
 Endzustände, capillare 1528.
 Energie, akustische Aufnahme 1193.
 Energie von Glühlampen-schwingungen 1341.
 Entelechie 348.

Entfernungsgesetze 1055.
 Entglasung 174 f.
 Entkopplungskondensator 1129.
 Entladungen in Gasen 1317.
 Entsackelung von Röhren 1038.
 Epicutanmessung zur H-Ionenbestimmung nach Schude 1410.
 Erschlaffung 181.
 Erstarrungspunkte, doppelte 174.
 Erwärmungsvorrichtung 124.
 Eryma fuciformis Schlotth 1683.
 Essigsäure von Pufferlösungen 1462.
 Essigsäureäthylester 167.
 Esterbildung 81.
 Eukolloidität 1373.
 Existenzgebiet 266.
 Exsmose, Feststellung durch die polarographische Methode 1438.
 Exsudate, H-Ionenkonzentration 1402.

F

Fachausdrücke, amerikanische 943.
 Fächerstruktur 207.
 Fäden mit Hof 256.
 — in wirbelnden Tropfen 298.
 Faradayscher Käfig 1039.
 Farbeabsorption 1482.
 Farbenänderung, plötzliche - 342.
 Farbenordnung 155.
 Farbenringe 226, 229, 298.
 — mit Verwerfungen 230.
 Farbenschiller 123.
 Farbgrad 489.
 Farbstoffe, Reflexion, metallische 1738.
 Farbstoffmilieu in der Kappillaranalyse 682.

Färbung, künstliche 292.
 Fastkristalle 195.
 Federmanometer 212 f.
 Fehler, absoluter, relativer
 mittlerer, wahrschein-
 licher 3.
 Fehlerquellen 554, 1311.
 Felder, elektrische 244.
 —, magnetische 240.
 Fensterglas, Durchlässig-
 keit in Ultraviolettlicht
 1757.
 Fermentkinetik 455.
 Ferriammoniumziträt, Ab-
 sorptionsdiagramm 1837.
 Ferroammoniumsulfat als
 Wärmelöschfilter 1762.
 Ferrozyanid, potentiometri-
 sche Mikrotitration 1937.
 Festigkeit des Gewebes
 1384.
 Feuchtigkeit, imbibitionale
 1481.
 Filter, elektrische 1200.
 —, monochromatische
 1701.
 Filter aus Gas 1749.
 — — Glas 1741, 1750 ff.
 — -Flüssigkeit 1747.
 — -Farbge latine 1743.
 — -Metallfolien 1746.
 — für blaue Strahlen 1792.
 — — gelbe Strahlen 1779.
 — — grüne Strahlen 1789.
 — — orange Strahlen 1776.
 — — rote Strahlen 1769.
 — — ultraviolette Strah-
 len 1751.
 — — Wärmestrahlen 1762.
 Filterkerzen, Durchlässig-
 keit 1486.
 Flächenhelle der Görz-Beck-
 Kohlen 1659.
 — — spektralen Vertei-
 lung 1661.
 Flächenmessung 43.
 Flimmersehen 1329.
 Flüchtigkeit einer Substanz
 2152.

Fluoreszenz, Selbstauss-
 löschung 1899.
 —, Vertauschmethode
 1897.
 — der Körper 1676 f.
 Fluoreszenzglas 1825.
 Fluoreszenzphotographie
 1683.
 Fluoreszenzplatte nach
 Steubing 1825.
 Fluorid, potentiometrische
 Mikrotitration 1936.
 Fluorometer 1892.
 Fluoroskop 1681.
 Flüssigkeiten, Löslichkeit
 788.
 —, Rotationsapparat 1717.
 —, spezifisches Gewicht
 767.
 Flüssigkeitsbindungen
 1477 ff., 1480.
 Flüssigkeitsfilter 1747.
 Flüssigkeitsoberfläche, Ver-
 unreinigung 1488.
 Flüssigkeitssäule, Ablesen
 der Höhe 2092.
 Flüssigkeitswiderstände
 1601.
 Flußwasser, pH-Messung
 501.
 Formoltitration der Amino-
 säuren, Theorie 2063 ff.
 Fourierreihe 35.
 Fremderregung 1070.
 Frequenz der Glimm-
 lampenschwingungen
 1339.
 — einer Schwingung 1064.
 Frequenzabhängigkeit eines
 Verstärkers 1301.
 Frequenzbestimmungen
 1304.
 Frequenzen, Ausschaltung
 einzelner (Brücken-
 methode) 1200.
 —, Ausschaltung mit
 Kettenleitern 1196.
Fresnels Reflexionsgesetz
 1851.

Fulmenkabelnetz 1328.
 Funkenspiel, Störungen
 durch 1312.
 Funktion und Farbgrad 489.
 Funktionen, empirische 31.
 —, ganze rationale 33.
 —, periodische 35.

G

Galvanische Steuerung
 (Ultraröhren) 989.
 Galvanometerwiderstand,
 Bestimmung 1583.
 Gärungsproben 456.
 Gasadsorption 1485, 1486,
 1487.
 Gasdichte 782.
 Gasdrucke, Bestimmung
 2091 ff.
 Gase, Löslichkeit 792 ff.
 —, spezifisches Gewicht
 764.
 —, Zähigkeit 2139.
 Gaselektroden 532, 544, 546.
 Gasfarblichfilter 1749.
 Gasheizkondensor 133.
 Gasreibungsmanometer
 2120.
 Gefäße von *Leybold* 1747.
 Gefrierapparate für Molar-
 gewichtsbestimmung
 692 ff.
 Gefrierpunkt, Einstellung
 bei Molargewichtsbe-
 stimmung 700 ff.
 Gefrierpunktserhöhung
 665, 669.
 Gefrierpunktserniedrigung,
 molare 70.
 — als Kontrolle des Be-
 fundes 805.
 Gefrierpunktskonstante,
 molare, von Lösungs-
 mitteln 705.
 Gegenreaktion 76.
 Gegentaktschaltung 1157.
 Gelatine, Eiweißfehler
 gegen Indikatoren 495.

- Gelatinefilter, Herstellung 1742.
 Gelatinefiltrierapparat 1743.
 Gelatinegraufilter 1809.
 Gelbgläser als Löschfilter für Ultraviolettlicht 1759.
 Gelbglasfilter, komplementäre 1779 ff.
 Gele, Eintrocknen der 1479.
 Gelkapillaren 1483, 1513, 1514.
 Genauigkeit 2 f.
 Geschwindigkeitskoeffizient 628.
 Geschwindigkeitskonstante, Abhängigkeit von Temperatur 117.
 Gesetz von *Bunsen-Roscoe* 1732.
 — — *Grothius — van't Hoff* 1722, 1728.
 — — *Plotnikov* 1733.
 Gestaltänderung, plötzliche 342.
 Gestaltungskraft 189, 191.
 Gewebe, Festigkeit 1384.
 —, Härte 1384.
 —, tierische Kapazität 1098.
 Gewebselastometer nach *H. Schade* 1374, 1387.
 Gewebselastometrie am lebenden Organismus 1373.
 Gewichte, Reduktion auf den luftleeren Raum 765 f.
 Gips- und Quarzkeil 157.
 Gitter 933.
 —, abgeriegeltes 1023.
 —, Arbeitspunkt 969.
 Gitterableitwiderstand beim Audion 1024.
 Gitteranodeninduktion 1042.
 —, Aufhebung 1042.
 Gitterbatterien 1272.
 Gittergleichrichtung 1026.
 Gitterkondensator beim Audion 1025.
 Gitterkreis, Übertragung auf den 1055.
 Gitterspannung, kritische 966, 1016.
 Gitterstrom, negativer 1032
 —, positiver 1031.
 Gitterstrom, Verzerrungen durch den 1048.
 Gitterströme 1031.
 Gittervorspannung 1048, 1049.
 —, Methoden zur Erzielung 1050 ff.
 Gläser, ultraviolettdurchlässige 1757.
 —, wärmedurchlässige 1765.
 Glasfilter 1741, 1750 ff.
 Glasgraufilter 1810.
 Glasspiralmanometer 2122.
 Glätten einer Kurve 32.
 Gleichgewicht 106.
 —, Abhängigkeit vom Druck 108.
 —, — von Temperatur 110.
 —, bewegliches 173.
 Gleichgewichtsänderung durch Zusätze 226.
 Gleichgewichtskonstante 616 ff.
 — und Temperatur 636 f.
 Gleichrichter, Elektronenröhren 1005.
 Gleichrichterwirkung einer Ionenröhre 1332.
 Gleichstrominduktorium mit Glimmlampe 1590.
 Gleichstrommillivoltmeter 1113.
 Gleichstromnetzanschluß für die Anodenspannung 1273.
 Gleichstromton 1312.
 Gleichstromverstärkung 1026, 1043, 1137.
 —, Spezialröhre für 1033.
 Gleichstromwiderstand einer Elektronenröhre 971.
 Gleichung, lineare 29.
 —, monomolekulare 56.
 — n-ten Grades 27.
 —, scheinbar monomolekulare 65.
 — zweiten Grades 18, 27.
 Gleichungssysteme 30.
 Glimmbrücke 1348 ff.
 —, Selbstbau 1349.
 Glimmerblättchen 155.
 Glimmgleichrichter 332.
 Glimmlampe 1325.
 —, Anwendung 1327.
 —, Widerstandsdiagramm 1330.
 — als Dunkelkammerlampen 1328.
 — als elektrisches Ventil 1331.
 — als Isolationsprüfer 1331.
 — als Stromprüfer 1330.
 — für optische Versuche 1328.
 Glimmlampenschwingungen 1337.
 Glimmlampenenergie 1341.
 Glimmlampenfrequenz 1339.
 Glimmlampennutzbarmachung 1342.
 Glimmlampenschwingungsdauer 1340.
 Glimmlichtgleichrichter 1332.
 Glimmlichtoscillograph 1319.
 — mit Verstärker 1320 ff.
 — zur Sprachregistrierung 1321, 1322.
 Glimmlichtreduktorröhren 1335.
 Glimmlichtröhre zur Schließungslichtkontrolle 1323.
 Glimmröhre, Reduktoreffekt 1335.

Glimmstrecken 1336.
 Globuliten 350.
 Globulitentheorie 175.
 Gluckenelektrode 522.
 — nach *Schade* und *Claussen* 1404.
 Glockengasometer 132.
 Glühfaden 933, 935.
 Glykokoll für Pufferlösungen 1453
 Gold, potentiometrische Mikrotitration 1941.
Goerz-Beck-Kohlen 1658.
 Gradwert des Beckmann-thermometer 677.
 Grammatom 573.
 Graphitwiderstände 1285.
 Graufilter aus Drahtnetzen 1817.
 Grauglasfilter 1809, 1811.
 Grenzflächen, Brennnlinien 301.
 Grenzflächenspannung 1547.
 —, windschiefe 302.
 Grenzgitterspannung 1067.
 Grenzleitvermögen 402, 403 ff.
Grotthus — van't Hoff'sche photochemische Absorptionsgesetz 1722, 1728.
 Grünfilter 1772, 1788.
 Güte einer Röhre 972, 1061.

H

Haftdruck 1487.
 HA.-Glas als Wärme-löschfilter 1763.
 Halbisotropie 194.
 Halbweggleichrichter 1006.
 Halogen, Bestimmung im Blut 1934.
 —, Bestimmung im Eiweiß 1933.
 Halogenide, potentiometrische Mikrotitration 1929 ff.

Hämatin, Hämin, potentiometrische Mikrotitration 1944.
 Hämoglobin, potentiometrische Mikrotitration 1944.
 —, Pufferung 2035.
 Handspektroskop 1822.
 Hantelgebilde 336.
 Harn, Bestimmung des Gefrierpunktes kleinster Mengen, indirekte 735.
 Härte des Gewebes 1384.
Hausser'sche Röhre 1033.
 Haut, H-Ionenmessung nach *Schade* 1410.
 Häutchen, anisotrope 194, 229.
 Häutchenbildung 1525.
 Hauptpolarisation, Messung 1012.
 Hebermanometer 2099 ff.
 —, geschlossenes 2103.
 Heiferkerze 1706, 1909.
 —, spektrale Energieverteilung 1910.
 Heizbatterien 1271.
 Heizfaden 933.
 Heizmaß 957.
 Heizung, elektrische 146.
 Heizwiderstände 1279.
 Heizwirkung des Elektronenstromes 961.
Henderson'sche Gleichung 1976, 1979.
 Herolith, künstlicher Harzstoff 1900.
 Herzaktionsströme, Verstärkung 1171.
 Herzscharregistrierung 1233.
 Herzonverstärkung, Literaturübersicht 1220.
 — mit elektromagnetischer Aufnahmskapsel 1227 ff.
 — mit Kondensatormikrophon 1233.

Herzonverstärkung mit Mikrophenen 1224 ff.
 Heterogene Systeme, Pufferung 2045 ff.
 Heterotropie 222.
Hildebrand'sche Schaltung 1642.
 Hintereinanderschaltung von Kondensatoren 1289.
 — von Röhren 1121 ff.
 — von Spulen 1294.
Hittorf'sche Schaltung 1337.
 Hitzdrahtinstrumente 1264.
 Hitzdrahtveränderungen, Messung kleinster 1085.
 Hochfrequenz 1064.
 — zur Nerv- und Muskelreizung 1093.
 Hochfrequenzschaltungen 1082 ff.
 Hochfrequenzverstärkung 1151, 1154.
 —, aperiodische 1155.
 —, periodische 1154.
 Hochvakuumgleichrichter 1005.
 Höfe, farbige 226.
 —, Zusammenziehung, Steiligkeit 278.
van't Hoff'scher Faktor 611.
 Homogenität, erzwungene 193, 228.
 Homöotropie, erzwungene 184, 187, 298.
 —, spontane 191.
 Hörbarmachung von Elementarstrahlen 1117.
 Hörfehler, Korrektur durch elektrische Filter 1200.
Hornersches Schema 34.
 Hörprüfung, Apparate 1234.
 —, Aufnahme 1141.
 Hörschärfemessung 1076, 1078.
 —, Kritik 1234.

- Huygens*-Manometer 2109, 2132.
 Hydratation, Untersuchung der — durch Bestimmung des Dampfdruckes der Lösungen 889.
 —, — — — des Gefrierpunktes der Lösungen 889.
 —, — — — mittels der Methode der Siedepunktserhöhung 899.
 —, — durch die Methode der Löslichkeitsbeeinflussung (Aussalzeffekte) 906.
 — von Elektrolyten in Lösung 894.
 — hoher molekularer Stoffe und Kolloide durch direkte Messung des osmotischen Druckes 900.
 Hydrate, feste 886.
 —, Untersuchung von — in Essig durch Viskositätsmessungen 908.
 — in wässriger Lösung, Untersuchung von — 887.
 — — — — osmotische und Dampfdruckmethoden 887.
 Hydratwasser 886.
 Hydrogenogen (für Wasserstoffdurchströmung) 1420.
 Hydrolysegrad, Messung 410, 416 ff.
 —, Zurückdrängung 411.
 Hydratation von Ni-, Co-Verbindungen, polarographische Bestimmung 1440.
 Hydroxylionenkonzentration, Messung 467.
 Hygroskopizität 1482.
 Hypobromit, potentiometrische Mikrotitration 1936.
 Hypochlorit, potentiometrische Mikrotitration 1936.
 Identitätstheorie 164.
- I
- Ignalglas als Wärmeschutz 1763.
 Impfvorrichtungen für die Kryoskopie 699 f.
 Indikatoren, Auswahl 435.
 —, Dauerreihen 496.
 —, Dissoziationsgrad 488.
 —, einfarbige 490, 492.
 —, —, Eiweißfehler 494.
 —, —, Salzfehler 494.
 —, Farbgrad 489.
 —, Farbtiefe 488.
 —, zweifarbige 499.
 Indikatorenmethode 487.
 — für gefärbte Lösungen 492.
 — ohne Puffer 488.
 Indikatorentabelle 436.
 — nach *Sørensen* 450 ff.
 Indium, polarographische Bestimmung 1428, 1435, 1440.
 Induktionsfaktor 100.
 Induktivitäten 1293.
 Induktivitätsmessungen kleiner Spulen 1083.
 Induktor 100.
 Innenkondensation, Destillationsapparat 721.
 Integral 43.
 Integration 42, 47.
 —, graphische 42.
 Interferenzfarben, Erniedrigung 292.
 — bei flüssigen Kristallen 276.
 Interpolation 39.
 Inversion des Rohrzuckers 58.
 Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker 464 ff.
 H-Ionenmessung am lebenden Organismus 1373.
 Ionenprodukt des Wassers 430.
 Ionenradius, scheinbarer 1968, 2010.
 Ionenreihen in Puffergemischen 2016 f.
 Ionenröhren 1317.
 —, Spannungsabfall 1323.
 Ionenstärke 1968.
 Ionenwanderung in flüssigen Kristallen 214.
 Ionisation 937.
 Ionisationsmanometer 2122.
 Ionisationsströme, Messung 1033, 1040.
 Iridiummohr auf Platinelektroden 1606.
 Iro-Universalverstärker-sockel 1000.
 Isoelektrischer Punkt, Bestimmung bei Proteinen 2043.
 — —, Definition 1992.
 Isoklinen 52.
 Isolation 1306.
 Isolationsdefekt eines Kondensators, Messung 1351.
 Isolationsmängel 1298.
 Isolationsprüfung mit einer Glühlampe 1331, 1337.
 Isomerie, molekulare Theorie 164.
 Isomorphie 170.
 Isotonischer Koeffizient 611.
 Isotropie 167.
 — bei flüssigen Kristallen 257.

Isovaleraldehyd, polarographische Bestimmung 1429, 1442.

J

Jodid, potentiometrische Mikrotitration 1930.

Jodfilter für Wärmestrahlen 1765.

Jodoform, Lichtabsorption 1871.

Jodometrie, potentiometrische Mikrotitration 1937.

Jodsilber 123.

—, Elektrolyse 168.

—, zähflüssiges 186.

Johnson-Rahbek-Effekt 1267.

—, Relais 1268.

K

Kabelschutz-Fulmen 1328.

Kaliberkorrektur des Beckmann-Thermometers 677.

Kaliumbiphtalat für Pufferlösungen 1448.

Kaliumchlorid für Pufferlösungen 1449.

Kaliumchromat, Lichtabsorptionsdiagramm 1833.

Kaliumpermanganat, Lichtabsorptionsphotogramm 1703.

— als Lichtfilter für Violett 1702.

Kaliumphosphat (primär) für Pufferlösung 1449.

Kaliumzitrat (primär) für Pufferlösungen 1458.

Kalomelelektrode 543, 1924.

Kampher methode 754.

Kaninchen, Fluoreszenzphotographie von Krebs bei — 1684.

Kapazität 1619.

—, kapillare 1503, 1528.

— eines Kondensators 1287.

— im Wechselstrom 915.

— tierischer Gewebe, Messung 1098.

Kapazitätsbestimmungen kleiner Kondensatoren 1083.

Kapazitätsmessungen 1303, 1351.

Kapazitätmethoden zur Messung der D. K., Begriff 911.

— — —, Druckmethoden 923 ff.

— — —, Resonanzmethoden 921, 929.

Kapillaranalyse 669, 1485, 1488. 1491.

—, Farbstoffmilieu 682.

Kapillaranalytische Methoden von Goppelsroeder 669.

— — — J. Traube 670 ff.

Kapillaraufstieg 1466, 1491.

—, Höhe 1522, 1524, 1533.

—, Zeit 1524, 1533.

Kapillardepression des Quecksilbers 2094.

Kapillare, echte 1468 ff., 1472, 1490, 1503.

—, —, Radius der 1473, 1514.

—, gemischte 1468 ff., 1490, 1504.

—, offene 1468 ff., 1490, 1505.

—, Querschnittsformen 1473.

—, sackförmige 1470, 1477, 1489, 1490, 1491, 1495, 1523.

—, Tiefe 1470, 1523.

Kapillarelektrometer 539.

—, Anschaltung an Verstärker 1185.

Kapillaren, Auspressen 1490.

—, Füllung 1490, 1491.

—, Gasblasen 1489, 1514.

—, Reibung 1489.

—, Tropfenbildung 1490.

Kapillarflüssigkeit 1472, 1489.

—, Anordnung 1475, 1531.

—, Bezeichnungen 1475, 1477.

—, Viskosität 1491.

Kapillarimeter 676, 1466.

Kapillarität, Bestimmung 1465 ff.

—, Extremfall 1466.

Kapillarquerschnitte, Ausmessung 1509.

Kapillarradikale 1476, 1491.

Kapillarrotator 127.

—, großer 147.

Kapillarschicht, dicke 1481 ff.

Kapillarsystem, Lage 1465, 1474.

Kapillarsystemordnung 1468 ff.

Kapillarwandungen 1492.

—, Bildung 1480.

—, Löslichkeit 1487.

—, Quellung 1488.

Karotis, Registrierung des pH 2089.

Katalyse 83, 640.

—, Beschleunigung durch Reaktionsprodukt 93.

—, negative 98.

—, Verzögerung 97.

— durch H.-Ionen 61.

— bei unbekanntem Reaktionstyp 84.

Kataphorese 807 ff., 817 ff.

—, Methode 817 ff.

—, Theorie 808 ff.

— und Adsorption 811, 813, 816.

— und Elektrolyse 811 ff.

- Kataphorese und Nicht-
 elektrolyte 810.
 — und thermodynamisches Potential 814.
 Kataphoretische Ströme
 807 ff., 849.
 — —, Methode 849.
 — —, Theorie 808 ff.
 Kathodenfall 1324.
 Kathodenstrahlenscillo-
 graph 1262.
 —, Anschluß an Verstärker
 1186 ff.
 — als Elektrokardiograph
 1188.
 Katione, Ausscheidungs-
 potentiale 1428.
 Keim 347.
 Kennlinie 954, 1299.
 —, statische (Aufnahme)
 1298.
 Kennlinien von Doppel-
 gitterröhren 980.
 Kennlinienhysterese 972.
 Kennlinienschaltung
 (Röhre als Widerstand)
 991.
 Kerasin 344.
 Kernfäden, ganze und
 halbe 250.
 Kernpunkte, ganze und
 halbe 253, 259.
 Kerrzelle 1245, 1266.
 Kettenleiter 1196, ff.
 —, Anschaltung 1199.
 Kieselsäuregel, Beschaffen-
 heit 1479, 1492.
 Kinematographie 138.
 Kinetik, chemische 55.
 — der Lichtreaktionen
 1733.
 Kippstativ für Balyrohr
 1827.
 Klängaufzeichnung, ob-
 jektive (*Trendelenburg*)
 1090, 1211.
 Klingen von Röhren 1310,
 1315.
 Knallgasoulometer 565.
 Knickung flüssiger Kristalle
 207.
 Knochenleitung, Prüfung
 1250.
 Kobalt, polarographische
 Bestimmung 1428, 1438,
 1440, 1442.
 Koeffizient, isotonischer
 611.
 Koexistenzprinzip 76.
 Kohlenbogenlicht 1658.
 Kohlenbogenlichtlampen
 1662.
 —, U.-V.-R.-Großmodell
 1663.
 —, U.-V.-R.-Kleinmodell
 1678.
 Kohlensäure, Aktivitäts-
 koeffizienten 2053.
 — des Wassers, Berück-
 sichtigung bei Leit-
 fähigkeitsmessungen
 406.
 Kohlensäurekarbonat,
 Gleichgewicht 2051 ff.
 Kolben zur Bestimmung
 des spezifischen Ge-
 wichtes 771.
 — — —, Auswägen 771,
 784.
 — — —, Reinigen 774.
 Kolbenpumpe 1713.
 Kolligation 597, 641.
 Kolligative Eigenschaften
 640 ff.
 Kolloide, Adsorption 1483.
 Kolorimeter von *Krüss*
 1884.
 Komparator 493.
 Kompensation von Ver-
 drehungen 277.
 Kompensationsmethode
 beim Röhrengalvano-
 meter 1106 ff.
 — —, Empfindlichkeit
 1106.
 Kompensationsröhrenvolt-
 meter 1108.
 Kompensationsschaltung
 von *Poggendorf* 1636.
 Kompensator von *Babinet*
 158.
 Komplexbildung in
 Puffersystemen 2056 ff.
 Komplexität von Ni-, Co-
 Verbindungen, polaro-
 graphische Bestim-
 mung 1440.
 Kompressionsmanometer
 2125.
 Komptometer 12.
 Kondensatoraufladung über
 eine Elektronenröhre
 bei Glühlampen-
 schwingungen 1344.
 Kondensatoren 1287.
 —, elektrolytische 1290.
 —, Kapazität 1287.
 —, Messung mit der
 Glühlampe 1348,
 1351.
 —, Parallelschaltung 1289.
 —, unveränderliche 1289.
 —, veränderliche 1291.
 Kondensatorentladungen,
 rhythmische 1337 ff.
 — zur Nerv- und Muskel-
 reizung 1345, 1346.
 Kondensatorkette 1197.
 Kondensatormikrophon
 1208 ff.
 — nach *Lau* 1212.
 — nach *Riegger* 1092,
 1210.
 — nach *Wente* 1208.
 —, Anschaltung an den
 Verstärker, aperiodisch
 1209.
 —, Anschaltung an einen
 Hochfrequenzkreis
 1211.
 — zur Herztonverstärkung
 1233.
 Kondensatortelephon 1251.
 —, Anschaltung an einen
 Verstärker 1252.

König - Martens - Grün-
baum-Spektralphoto-
meter 1860.
Kontaktbewegung 299.
Kontaktpotential 808.
Konvergenzfäden, ganze
und halbe 250.
Konvergenzpunkte, ganze
und halbe 253, 259.
290.
Konvergenztemperatur in
der Kryoskopie und
Ebullioskopie 683, 701.
Konzentration, osmotische
401, 417.
Konzentrationsbestimmung
wässriger Lösungen
oberflächenaktiver
Stoffe 678.
Konzentrationsspannung
529.
Kopulation der Myelin-
kristalle 335.
Korbbodenspulen 1294.
Körper, feste, spezifisches
Gewicht 778 f.
—, fluoreszierende Photo-
graphie 1664, 1684 f.
Körperdurchlässigkeit für
Wärmestrahlen 1667.
Krachen 1313.
Kraft, dissoziierende 640.
Kraftwirkungsmethoden
zur Messung der D. K.,
Anordnung 930.
— — — — —, Begriff 912.
Krebsfluoreszenz 1684.
Kreuz, schwarzes 153, 236.
Kreuzschraffierung 322.
Kreuzwippe 552.
Kristalle, fließende 192.
—, flüssige, Anschmiegung
239.
—, —, Ätzfiguren 249.
—, —, Aufrichtung 198.
—, —, Biegung 207.
—, —, Dichroismus 234.
—, —, Diffusion 214.

Kristalle, flüssige, Färbung,
künstliche 292.
—, —, Interferenzfarben
276.
—, —, Ionenwanderung
214.
—, —, Isotropie 257.
—, —, Knickung 207.
—, —, monotrope 267.
—, —, Polymorphie 215,
294.
—, —, Quellung 324.
—, —, Schraubenstruktur
215, 231.
—, —, Selbstreinigung 248.
—, —, Strömung 208, 238.
—, —, Trübung 204, 240.
—, —, Überkühlung 214,
261.
—, —, Übersättigung 214.
—, —, Verdrehung, me-
chanische 231.
—, —, Zwillinge 207.
—, —, in Lecithin 192.
—, —, in Organismen 347.
—, Krümmung 176.
—, piezoelektrische 1214.
—, schleimig-flüssige 189.
—, zähflüssige 186.
Kristallisationskern 347.
Kristallisationskraft 166.
Kristallisationsmikroskop
124.
Kristalliten 350.
Kristallskelette 172.
Kristalltropfen, Anschmie-
gung 292.
—, gepreßte 288.
—, schraffierte 310.
—, schwach verdrehte 280.
—, stark verdrehte 306.
—, symmetrische 278.
—, Trennungsebene 278,
285, 287.
—, Tyndallphänomen 284.
—, Wirbelbewegung 298.
—, Zwillingsfläche 280.
• Kritische Gitterspannung
1016.

Krümmung der Kristalle
176.
Krümmungsradius 1470,
1472 ff., 1515.
Krüss-Kolorimeter 1884.
Kryohydrate als Kühl-
bäder 698.
Kryoskopie, Impfvor-
richtung 699.
—, Konvergenztemperatur
683, 701.
Kubikzentimeter, Defini-
tion 764.
—, Mohrsches 765.
Kühlbäder 688 ff., 697 ff.
Kühlvorrichtung 126.
Kupfer, polarographische
Bestimmung 1428, 1433,
1435, 1438, 1442.
—, potentiometrische
Mikrotitration 1940.
Kupfercoulometer 558.
Kurve, Glätten 32.
—, Zeichnen 32.
Kurvimeter 46.

L

Ladung, elektrische. 1488,
1494.
Laktonbildung 90.
Lamberts Lichtabsorp-
tionsgesetz 1857.
Lampenmodelle, U.V.R.
1663, 1678.
Längenwachstum einer
Pflanze, Messung 1089.
Läufer des Rechenschiebers
10.
Lautheit eines Tones 1247.
Lautsprecher 1254.
—, Polbestimmung 1249.
—, Prüfung 1256.
Lautsprecherröhren 986.
Lautsprechertrichter 1253.
Lecithin 192.
Leistung im Anodenkreis,
erzielbare 1060.

Leitfähigkeit, Bestimmung
 minimaler 1623.
 —, Bestimmung ohne Elektroden 1630.
 —, elektrische 306.
 —, spezifische 1572.
 —, —, reiner Flüssigkeiten 1619.
 —, organischer Zellen 1625 ff.
 Leitfähigkeitsänderungen, Registrierung 1112.
 Leitfähigkeitsbestimmung mit Gleichstrom 1622 ff.
 Leitfähigkeitsgefäße 1606 ff.
 Leitfähigkeitsmessungen 1079, 1631 f.
 — des Wassers 406.
 Leitfähigkeitswasser 1617.
 Leitungsstrom eines Kondensators, Kompensation 1180.
 Leitvermögen, äquivalentes 402.
 —, molekulares 402.
 —, spezifisches 401.
 —, Temperaturkoeffizient 1621.
 Lemniskatensystem 153.
 Licht, absorbiertes, Verteilung 1903.
 —, Absorption 1850 ff.
 Lichtabschwächung, Drahtnetze als Graufilter 1817.
 Lichtabschwächungsmethoden 1809.
 Lichtabsorption, photochemische 1727.
 —, thermische 1727.
 —, Vertauschmethode 1868.
 — von Jodoform 1871.
 — — Blut 1736.
 Lichtabsorptionsgefäße 1809, 1901.
 — von Leybold 1747.
 — — Zeiss 1748.
 Lichtabsorptionsgesetz 1853.

Lichtabsorptionskonstante, Messung 1875.
 Lichtabsorptionsmessung, Versuchsmethodik 1828.
 —, Versuchstechnik 1696.
 Lichteffekte von Götz-Beck-Kohlen 1660.
 — — Compton 1674.
 — — Plotnikow 1675.
 — — Raman 1674.
 — — Tyndall 1674.
 Lichtelektrische Zelle 1243.
 — Anschaltung an einen Verstärker 1244.
 Lichtenergiemessung 1822, 1907.
 Lichterscheinungen, Registrierung 1236.
 —, Verstärkungen 1236.
 Lichtfilter 151, 1739.
 —, monochromatische für Quecksilberlicht 1701.
 —, Trocknen 1744.
 — für Violett 1702.
 Lichtquellen 1655.
 —, Verteilung, spektrale 1911.
 Lichtquant 1724.
 Lichtreaktionen, Kinetik 1733.
 —, Nutzeffekt 1723.
 —, Quantenausbeute 1723, 1725.
 Lichtstreuung bei Götz-Beck-Kohlen 1660.
 — — Durchgang durch Medium 1674, 1675.
 Lichtthermostate 1626, 1707, 1715.
 Lichtverteilung, spektrale 1699.
 Lilienfeld-Bandwiderstände 1285.
 Logarithmentafeln 17.
 Löschfilter, Gelbgläser 1759.
 — für Ultraviolettlicht 1757.
 — — Wärmestrahlen 1762.
 Loschmidtsche Zahl 573.

Löschspannung 1336.
 Löslichkeit, Bestimmung von festen und flüssigen Stoffen 786 ff.
 —, Definition 785.
 —, Einfluß von Druck und Temperatur 786.
 — von Flüssigkeiten 788.
 — — Gasen 792 ff.
 Löslichkeitsänderung 165.
 Löslichkeitsbestimmung durch die polarographische Methode 1440, 1442.
 Löslichkeitsprodukt 531.
 Lösungen, feste 176.
 —, gefärbte Indikatoren-methode 492.
 —, innere 214.
 —, kristallinische 261.
 —, verdünnte, Theorie 528.
 —, wässrige Konzentrationsbestimmung 678.
 — bestimmter Azidität und Alkalität 469 ff., 475.
 Lösungsdruck 528.
 Lösungsgeschwindigkeit 791 f.
 Lösungsstrom 1497, 1525.
 Lösungswärme 116.
 Loewe, Dreifachröhre 1149, 1151.
 —, Zweifachröhre 1150, 1152.
 Luftdruck, Bestimmung 2094 ff.
 Luftgasapparat 133.
 Luftkapazität von Böden 1486.
 Luftkühlvorrichtung 135.
 Luftströmungen, Registrierung 1090.
 Luminoskop 1681.

 M
 McLeods Manometer 2112 ff.
 Magnesiumlampe von Böhm 1679, 1685.

- Magnetron 985.
 Mangandionydelektrode 2075 f.
 Manometer 2092 ff.
 Manometerflüssigkeiten 2100, 2138.
 Manostat 683 ff.
 — zur Temperatureinstellung 687.
 Manovakuummeter 2108.
 Marmorplatte zum Trocknen der Lichtfilter 1744.
 Masse, aktive 615.
 Massenwirkung und Molar-
 gewicht 615.
 Massenwirkungsgesetz 615.
 —, chemisches 399.
 Maßanalyse, potentiometrische 1913.
 Meßbrücke 1639.
 Maßlösungen, luftempfindliche 1926.
 Materialkonstanten für Heizfäden 956.
 Mathematik, praktische, Begriff 1.
 Maximale Wechselspannungen, Messung 1104.
 Meconsäure mit G.-Violett 177.
 Meereskrebs, Fluoreszenzenphotographie 1683.
 Meerwasser, pH-Messung 501.
 Mehrgitterröhren 977.
 Mekapion 1017.
 — zur Messung von Röntgenstrahlen 1018.
 — — — hochohmiger Widerstände und Kondensatoren 1020.
 Membranen 1194.
 Membranometer 1527.
 Meniskus, Konkavität 1466.
 Meniskusarme 1473, 1489, 1490, 1524, 1529.
 —, Reichweite 1518 ff.
 Meßbrücke 537.
 Meßdraht 1639.
 Meßtrog zur Messung der D. K. von Flüssigkeiten 921.
 Messungen, kinetische 455 ff.
 Metallbogenlicht 1687.
 Metallelektroden 542, 2077.
 —, Störungspotentiale 2081.
 Metallfolienfilter 1746.
 Meterhefnerkerzen 1706, 1909 f.
 Methylazetat, Zersetzung 60.
 Metronom zum elektromagnetischen Rühren 696.
 Mikrobestimmung des pH mit der Antimonelektrode 2080.
 Mikroelektroden 1160 ff.
 —, Herstellung 1160 ff.
 Mikrofarad 1286.
 Mikrogasbrenner 132.
 Mikromanipulator 1160.
 Mikromolekulargewichtsbestimmung nach *Barger-Rast* 743.
 — nach *F. Pregl* 723 ff.
 — — *Rast* 754.
 Mikrophone 1202.
 —, Anschaltung an Verstärker, aperiodisch 1206.
 —, — — mit Transformator 1205.
 —, Aufhängung 1206.
 — der deutschen Akustikgesellschaft 1202.
 — für Fernsprecher 1203.
 — nach *Waetzmann* 1202.
 — zur Herztonverstärkung 1224 ff.
 Mikrophonrelais 1269.
 Mikrophonverstärker 1269.
 Mikropipette 777.
 Mikrospektroskop 151.
 Mikrotitration, elektromotorische 1913.
 —, potentiometrische 1913.
 —, —, Theorie 1918.
 Milchfluoreszenz 1677, 1678.
 Millionär-Rechenmaschine 15.
 Minimalgewicht 577 ff.
 —, Ableitung aus Derivaten 585 ff.
 Minimalgewichte, Kombination verschiedener — einer Verbindung 589 ff.
 —, Tafel zur Berechnung 591 ff.
 Minimum bei Brückenmessungen, Verschärfung 1111.
 Mischkristalle 170.
 —, flach geschichtete 316.
 —, flüssige 261.
 Mischkristalltropfen, ellipsoidische 316.
Mislowitzerscher Potentiometer 1644.
 Mitosenstrahlung 1685.
 Mittelwerte bei Molar-
 gewichtsbestimmung 655.
 Mittlere Wertigkeit von vielwertigen Ampholyten 2036.
 Moderatoren 470.
 Modulation 1023.
Mohrsche Kubikzentimeter 765.
Mohr-Westphalsche Waage 768 f.
 Mohrsalz als Wärmefilter 1763.
 Mol 573.
 Molargewicht, allgemeine Begriffsbestimmung 570, 573.
 —, anomales 571.
 —, normales und anomales 597 ff., 601 ff.
 —, Bedeutung für die chemische Forschung 597.

Molargewicht Berechnung
655 ff.

—, mittleres 604 ff.

— als Atomgewichtsraum
573.

— und kolligative Eigen-
schaft 640 ff.

— und Massenwirkung
615 ff.

— und quantitative Ana-
lyse 573 ff.

— und Reaktionsgeschwin-
digkeit 628 ff.

— von Verbindungen mit
dem Lösungsmittel
671 ff.

Molargewichtsbestimmung,
Ebullioskopie 706 ff.,
714 ff.

—, Innenheizung, elektri-
sche 710, 717.

—, Kryoskopie 692 ff.,
700 ff.

—, Rührer, elektromagne-
tische 694.

—, Gefrierpunkt 700 ff.

—, Mittelwerte 655.

—, Praxis 674 ff.

—, —, Theorie, allgemeine
570 ff.

—, —, besondere 640 ff.

Molargewichtskonstante
642, 647, 651.

—, ebullioskopische (Ta-
belle) 722.

—, kryoskopische (Ta-
belle) 705.

Molarprozentische Zusam-
mensetzung 605.

Molekül als Atomkomplexe

Molekularaggregat, regel-
loses 179.

Molekularformel 573.

Molekulargewicht, siehe
auch Molargewicht.

—, Bestimmung nach
Barger 729.

Molargewichtsbestimmung,
Dampfstromapparat
711 ff., 718 f.

—, Mikro-, nach *Barger-
Rast* 743.

—, —, nach *Rast* 754.

—, Siedegefäße 724.

—, Wägeröhrchen 727.

Molekularmanometer 2121.

Molekularseelen 352.

Molekularverbindungen
164.

Molekülmodelle 345.

Molekülschichten, Anzahl
1481.

Molzahl 573.

—, Änderung bei chemi-
schen Reaktionen 607.

Monochromator 155.

Monotropie 174.

Muskelaktionsströme, Regi-
strierung 1168.

Muskeln 347.

Myelinbildung, elektro-
lytische 327.

Myelinformen 123, 324, 331.

—, Vor- und Rückbewe-
gung 340.

Myelinkristalle, Auflösung
332.

—, Ausbreitung 336.

—, Auszerren 336.

—, gefärbte 332.

—, geschichtete 332.

—, hohle 333.

—, ineinandergeschachtelte
345.

—, Kopulation 335.

—, Saugkraft, hohler 344.

—, Schlängelbewegung
339.

—, schlangenförmige 336.

—, Selbstteilung 340.

—, Tyndalleffekt 332.

—, Verdrillung 338.

N

Nachhall und seine Vermei-
dung 1208.

Näherungsformeln 5.

Natriumkarbonat für
Pufferlösungen 1458,
1463.

Natriumphosphat (sekun-
däres) für Pufferlösungen
1452, 1464.

Natriumtetraborat für
Pufferlösungen 1452,
1460 f., 1463.

Natriumzitrat (sekundäres)
für Pufferlösungen 1452.

Nebenschließung, kapazi-
tive, beim Röhrengalva-
nometer 1108.

Nebenschlußspulen, Schal-
tung mit 1199.

Neigemanometer nach *Ray-
leigh* 2110.

Neonglimmröhre zur Span-
nungsstabilisierung
2086.

Nernstsche Formel 529.

Nernstsches Theorem 121.

Nerv- und Muskelreizung
mit Hochfrequenz
1093.

Nerven 347.

Nervenaktionsströme, Re-
gistrierung 1166.

Netzanschlußgeräte für den
Anodenstrom 1273.

Netzfähigkeit 1503.

Neutralgraugelatinefilter
1809.

Neutralgrauglasfilter 1811.

Neutralisationskurven
1948, 1970 ff.

Neutralsalze, Aktivitäts-
koeffizienten 1967.

—, Einfluß auf das pH von
Puffergemischen 2016 f.

—, Komplexbildung mit
Aminosäuren 2072.

Nickel, polarographische Bestimmung 1428, 1438, 1440.
 Niederfrequenz 1064.
 Niederfrequenzschwingungen, Erzeugung 1075.
 Nigrosin als Wärmefilter 1765.
 Nitrate, polarographische Bestimmung 1433, 1437, 1442.
 Nitrite, als Wärmelöschfilter für Ultraviolettlicht 1757.
 Nitrobenzol, polarographische Bestimmung 1429, 1442.
 Nitrobenzolzosalizylsäure 491.
 Nitrophenol 490.
 m-Nitrophenol, Reinheitsprüfung 492.
 Nomogramme 17.
 Nomographie 17.
 Normalchlorkaliumelektrode 536.
 Normalelement 1639.
 Normalität eines Ions 401.
 Normallösung 470.
 Normalspannung 1639.
 Novirudin 2089.
 Nullinstrument 1638.
 Nutzeffekt der Lichtreaktionen 1723.

O

Oberflächenaktive Stoffe 1488, 1497, 1525.
 Oberflächengröße 1482.
 Oberflächenoxydation der Antimonelektrode 2080.
 Oberflächenrauigkeit 1468, 1482.
 Oberflächenspannung 1465, 1466, 1477, 1481, 1485, 1489, 1490, 1518, 1545.
 —, dynamische 1549.

Oberflächenspannungsmessung, Bedeutung in der Pathologie 682.
 —, — in Physiologie, Pharmakologie 681.
 Oberflächenwelle 1565.
 Objekttrisch 135.
 Objektträger 127.
 Ödem, physikalisches Verhalten 1380.
 Ödemelektrode nach *Schade* 1401.
 Ohm, internationales 1568.
 Ohmsches Gesetz 1568.
 Ohmsche Widerstände, Messung 1301.
 Ohr, Empfindlichkeit für Tonhöhe 1247.
 Ölbadmikroskop für therm. Analyse 141.
 Orangeglasfilter 1773.
 Ordnung einer Reaktion 72.
 — beim Rechnen 1.
 Organgeräusche 1194.
 Orientierung, gesetzmäßige 168, 217.
 Osmose, abnorme 817.
 Osmotischer Druck 570, 641, 643, 644.
 — —, Bestimmung in geringen Flüssigkeitsmengen 795.
 — —, Einfluß auf Blutkörperchen Volumen 796, 805.
 — — der Tränenflüssigkeit 795, 797.
 Osramrote Luxlampe 1679, 1685.
 Ostwalds Verdünnungsgesetz 433.
 Otoaudion 1079.
 γ -Oxybuttersäure 78.
 Oxydfäden 948.
 Oxyhämoglobin, Pufferung 2035.
 Ozelit 1281.

P

Papier, Transparenz 1888.
 Paraazophenetol 170.
 Paraazoxyzimtsäure-äthylester 192, 326.
 Paraffinpapierkondensatoren 1289.
 Parallelohm methode 1080.
 Parallelrichtung beim Zusammenfließen 196.
 Parallelschaltung von Kondensatoren 1289.
 — — Röhren 1121, 1155.
 — — Spulen 1294.
 Partikelchen, α , β , γ , Registrierung 1116.
 —, Hörbarmachung 1117.
 Pastillenpresse 681, 726.
 Perlen 195, 205.
 Permeabilität, Feststellung durch die polarographische Methode 1438.
 Pfeifen 1313.
 Phänomen, *Bechholdsches* 1487.
 Phenolphthalein 491.
 Phenylendiamin, als Indikator für Ultraviolettlicht 1680.
 Philippsockel 940.
 Phonographische Aufnahmen auf elektrischem Weg 1216.
 — —, Verstärkung (*Hajek* und *Scheminzky*) 1218.
 — —, — (*Lau*) 1219.
 Phosphatgemische 478.
 —, Berechnung der zweiten scheinbaren Dissoziationskonstanten 2005.
 Photochemie, Lehrbücher 1654.
 Photographie fluoreszierender Körper 1684 f.
 — mit Wärmestrahlen 1664.
 Photographieeinrichtung 137.

Photon 1724.
 Physik und Physiologie,
 Grenze 352.
 Pipetten 770 f.
 —, Auswägen 771.
 — nach *Sprenkel - Ostwald*
 682.
Plancksche Konstante der
 Strahlung 1724.
 Planimeter 47.
 Platin, potentiometrische
 Mikrotitration 1941.
 Platinieren von Elektroden
 1605.
 Platinierung der Glocken-
 elektrode 522.
 Platintetraeder 725.
 — als Siederleichterer 709.
 Plation 984.
 Platten, wärmestrahlen-
 empfindliche 1665, 1670.
 Plattenfedermanometer
 2128.
 Plidynatron 985.
Plotnikows Additions-gesetz
 1733.
 — Streueffekt 1675.
Poggendorfsche Kompen-
 sationsschaltung 1636.
 Polarisation 1619.
 —, chromatische 152.
 —, elliptische 154, 159.
 —, galvanische 1585.
 Polarisations-ebene, Dre-
 hung 153, 219, 235, 268,
 294.
 —, —, natürliche 277.
 Polarisationsgefäß, Polari-
 siergefäß 1418.
 Polarisationskolorimeter
 von *Krüss* 1884.
 Polarisator 126.
 Polarogramm 1423, 1424.
 Polarograph 1416.
 Polarographische Analyse.
 1413.
 Polbestimmung an einem
 Lautsprecher 1249.
 — eines Telefons 1249.

Polbestimmung mit Glimm-
 lampen 1329.
 Polung des Transformators
 1127.
 Polungsregel für Trans-
 formatorverstärker 1127.
 Polymerisation (siehe auch
 Assoziation) 572.
 Polymorphie 161.
 — flüssiger Kristalle 215,
 294.
 Porenformen 1474, 1478.
 Porosität 1468, 1492.
 —, Bestimmung 1534 ff.
 Porzellanlichtabsorptions-
 gefäß 1748.
 Potentialkurven bei Titra-
 tionen 1916 ff.
 Potentialmessung bei elek-
 trometrischen Titra-
 tionen 1921.
 Potentiometer 1281, 1923.
 — nach *Mislowitzer* 1644.
 Präzisionsstiazähler 563.
 Probeentnahme bei Lö-
 sungsversuchen 789.
 Projektionseinrichtung 137.
 Projektionsmikroskop 129.
 Proton 333.
 Proteine, isoelektrischer
 Punkt 2043.
 —, Titrationskurven 2035,
 2043 f.
 Protokatechusäure 169.
 Puffer 470.
 Pufferkapazität 1445.
 Pufferlösungen 1445 ff.
 —, Temperaturkoeffizient
 1453 f.
 — ohne eingestellte Säure
 oder Lauge 1457.
 — nach *Acree, Millon,*
Avory und *Slagle* 1462.
 — nach *Atkins* und *Pantin*
 1461.
 — nach *Clark* und *Lubs*
 1447.

Pufferlösungen nach *Kolthoff*
 bzw. *Kolthoff* und *Vlee-
 schhouwer* 1455.
 — nach *Mc Ilwaine* 1459.
 — nach *Prideaux* und
Ward 1461.
 — nach *Sörensen* und *Pa-
 litzsch* 1449.
 — nach *Walpole* 1460.
 Pufferung, Abhängigkeit
 vom pH bei einbasischen
 Säuren 1975.
 —, Definition 1949, 1953 ff.,
 2023 ff.
 — bei Gegenwart komplex-
 bildender neutraler
 Stoffe 2056 ff.
 — bei Titration mit schwa-
 chen Säuren 1950, 1952.
 — in heterogenen Systeme-
 men 2045 ff.
 Pulver, Rotationsapparat
 1719.
 Punktlichtquelle 1866.
Push-Pull-Schaltung
 1157.
 Pyknometer 772 f.
 —, Konstante 776.
 —, Auswägen 775, 784.
 —, Reinigen 774.
 — von *Ostwald-Sprengel*
 909.

Q

Quadranten, weiße und
 gelbe 236, 258.
 Quadrantenwechsel 300.
 Quadrate, kleinste Methode
 23.
 Quadratwurzeln bei der
 Rechenmaschine 14.
 Quantenausbeute der Licht-
 reaktionen 1723, 1725.
 Quarz, Durchlässigkeit im
 Ultraviolett 1757.
 Quarzdoppelplatte 154.
 Quarzfadenmanometer 2121.
 Quarzgefäße 1700.

Quarzlampen 1693.

—, Filter, monochromatische 1701.

—, Lichtverteilung, spektrale 1699.

Quarzlampenspektrum 1829.

Quarzlichtthermostat 1696.

Quarzspektrograph von *Hilger* 1823.

Quarzspiralanometer 2123.

Quecksilber, Kapillardepression 2094.

—, Reinigung 2100.

Quecksilberbarometer 2094.

Quecksilberbogen, Spektrum 1829.

Quecksilberbogenlicht 1693.

—, Filter 1701.

—, Spektrum 1829.

Quecksilberkathode, tropfende 1418.

Quecksilberlicht, Filter, monochromatische 1701.

Quecksilberorthoditoly 1174.

Quecksilberwippe zum elektromagnetischen Rühren 697.

Quellung flüssiger Kristalle 324.

R

Radio - Cellulo - Oscillateur 1096.

Ramanspektra von Benzol 1845.

— — organischer Körper 1848, 1849.

Ramanstreueffekt 1674, 1730, 1841.

Randwinkel 1484, 1488.

—, Bestimmung 1493, 1495 ff.

Randwinkellehre 1499 ff.

Rauhigkeit der Oberflächen 1468, 1482.

Raumgitter 166.

Raumgitterstörung, chemische 170.

—, mechanische 179 f.

Raumladung 956, 957.

Raumladegitter 978.

Raumladegitterschaltung 978.

Raumladungsstrom 958.

Reaktion, bimolekulare 61.

—, gekoppelte 99.

—, Ordnung 72.

—, trimolekulare 68.

—, umkehrbare zweiter Ordnung 80.

—, uni-, bi-, trimolekulare 629 ff.

—, unvollständige 76.

—, Verlauf, gestörter 74.

—, vollständige 55.

Reaktionsgeschwindigkeit und Molargewicht 628 ff.

— und Temperatur 637.

— und Zeitdefinition 635.

Reaktionsgleichgewicht und Molargewicht 615 ff.

Reaktionsgrad 604.

— und chemisches Gleichgewicht 615 ff.

Reaktionsisotherme 637.

Rechenkontrolle 2.

Rechenmaschinen 12.

—, Drehwerk 13.

—, Stellwerk 12.

—, Zählwerk 12.

Rechenschema 1.

Rechenschieber 8.

—, Läufer 10.

—, Zunge 10.

Rechnen, graphisches 2.

—, Ordnung 1.

— mit Tabellen 36.

Rechnungen, Kontrolle 2.

Reduktion von Gewichten auf den luftleeren Raum 765 f.

Reduktorwirkung einer Glimmröhre 1335.

Reflexion, metallische bei Farbstoffen 1738.

Reflexionsgesetz von *Fresnel* 1851.

Regeneration 351 f.

Regenerationsverfahren 949 f.

P_H -Registrierung 2075.

Registrierung der EMK. eines Elektrodenpaares 2084 ff.

— von Lichterscheinungen 1236.

—, automatische, von Sterndurchgängen 1043 ff.

Regulatoren 470.

—, Kurventabelle nach *Sörensen* 485.

— nach *Michaelis* 476.

— nach *Sörensen* 481.

Regulatoretheorie 470 ff.

Regulierung der Temperatur 1716.

Reibungsdeformatorium 190.

Reihen Kondensatoren, Schaltung 1199.

Reinigung des Quecksilbers 2100.

Reiszmikrophon 1204.

Reizung, rhythmische 1344, 1347.

— von Muskel und Nerven 1079.

— — — mit rhythmischen Kondensatorentladungen 1344 ff., 1346.

Relais nach *Johnson-Rahbek* 1268.

Relais einrichtungen 1266 f.

Relaxation 181.

Resonanz bei Transformatoren 1154, 1127.

— — Zerstörung 1055, 1127.

Rheotom mit Elektronenröhren 1020.
 Rhodanid, potentiometrische Mikrotitration 1935.
Richardsonsche Formel 956.
 Richtkräfte, molekulare, 169, 181, 191, 345.
 Richtverstärker 1013.
 Richtverstärkerschaltung eines Röhrengalvanometers 1103.
 Röhre als Meßinstrument 1100.
 Röhren, Entsockelung 1038.
 —, Klingen 1310, 1315.
 —, Parallelschaltung 1121, 1155.
 —, sockellose 1278.
 —, Wärmeisolierung 1310.
 —, Widerstand 971.
 Röhrenfassungen 1275.
 Röhrenfedermanometer 2128.
 Röhrengalvanometer 1034.
 —, kapazitive Nebenschließung 1108.
 —, Kompensationsmethode 1106 ff.
 —, Richtverstärkerschaltung 1103.
 — mit Gleichstromrückkopplung 1114.
 Röhrengenerator für Widerstandsmessungen 1592.
 Röhrengleichrichter 1597.
 Röhregrundgleichung 972.
 Röhrenphotometer 1819.
 Röhrenschaltungen, Aufbau 1304.
 —, Einheitsgerät 1000.
 Röhrensockel 939.
 —, amerikanischer 940.
 —, kapazitätsarme 941, 942.

Röhrenspannungsmesser für hohe Widerstände 2089.
 Röhrensummeranordnung 1076.
 Röhrenverstärker 1595.
 Röhrenvoltmeter 2084.
 Röhrenvoltmeter 1103.
 —, Eichung 1105.
 —, Ruhestromschaltung 1102 f.
 Rohrzucker, Inversion 58.
 —, Inversionsgeschwindigkeit 464 ff.
 Röntgendosismesser, *Siemens* 1036.
 —, Mecapion 1018.
 Röntgenstrahlen, Streueffekte 1673.
 Rotamesser 2147.
 Rotation, scheinbare 300.
 Rotationsapparat für Flüssigkeiten 1717.
 — — Pulver 1719.
 — — Blätter 1720.
 Rotationskompensator 154.
 Rotglasfilter 1768.
 Rotsterndetektor 1075.
 Rot-Ultrarot-Filter 1768.
 Rubinglas 1769.
 Rückheizung 961.
 Rückkopplung 1065, 1072.
 —, akustische 1259, 1316.
 —, galvanische 1314.
 —, kapazitive 1314.
 —, magnetische 1314.
 Ruhestromschaltung eines Röhrengalvanometers 1102.
 —, Empfindlichkeit 1103.
 Rührer für Molargewichtsbestimmungen 693 ff.

S

Saitengalvanometer, Anschluß an einen Verstärker 1178 ff.

Salicylgelb 491.
 Salmiak mit Eisenchlorid 171.
 — mit Kupferchlorid 168.
 Salze, Hydrolysegrad 407.
 Salzfehler einfarbiger Indikatoren 494.
 Salzwirkung in Proteinlösungen, Theorie 2036 ff.
 Sättigung 785.
 Sättigungspunkte, mehrfache 165.
 Sättigungsspannung 959.
 — für zylindrische Röhren 959.
 Sättigungsstrom 958.
 —, Messung 976, 1299.
 Sättigungsströme zur konstantbleibenden Reizung 1003.
 Sauerstoffspannung, Einfluß auf Antimonelektrode 2083.
 Säulen kristallisierter Flüssigkeit 286.
 Säurebasenbindungsvermögen der Proteine 2034 ff.
 Säuren, potentiometrische Mikrotitration 1144.
 —, schwache Affinitätskonstanten 399 ff.
 —, — organische Titration 438.
 —, Theorie 1957.
 Savonetteuhrgläser 127.
 Schalleistung 1247.
 Schalllokalisation, Versuche zur 1236.
 Schallmenge 1247.
 Schallstärke 1247.
 —, richtige bei Lautsprecherwiedergabe 1257.
 — für Schwerhörige 1235.
 Schaltschema 537, 551.

- Schaltung nach *Hildebrand* 1642.
- Schäume, flüssigkristallinische 199.
- Scheinwiderstände von Spulen, Messung 1301.
- Schichten, angeschmiegte, Bänder 323.
- , —, Streifen, ölige 321.
- , —, Trennungsf lächen 321.
- Schillerfarben 222.
- Schl ämmverfahren, kapillarchemische 1486.
- Schleifen, Ablösung 309.
- Schleifenscillograph zur Registrierung von Aktionsströmen 1189.
- Schleimhäute, H-Ionenkonzentration 1403.
- Schließungsschlag, Abblendung 1008.
- Schmelzung 173.
- , innere 214, 261.
- Schraubenstruktur flüssiger Kristalle 215, 231.
- Schreibweise der Zahlen 2.
- Schroteffekt 953.
- Schüttelapparate 1720.
- Schüttelmaschinen 787.
- Schutzbrillen gegen Ultraviolettlicht 1688.
- Schutzwirkung 1488.
- Schwarzschild*konstante 1887, 1889.
- Schwebemethode 778 f.
- Schwingen von Röhren, niederfrequentes 1315.
- Schwingungen, hochfrequente, zur Messung der D. K. 917.
- , — —, Erzeugung 918.
- erster Art 1065.
- zweiter Art 1066.
- Schwingungsdauer von Glimmlampenschwingungen 1340.
- Schwingungsebene 157.
- Schwingungserzeugung 1064.
- mit Glimmlampen 1336.
- Schwingungsfrequenz 1064.
- Schwimmverfahren 1485, 1486.
- Schwimmvermögen, Bestimmung 1493 ff.
- Sekundärnormalienlampe 1912.
- Seele 348.
- Sektor, rotierender 1820.
- , schwarzer 258.
- Sekundärelektronen 962.
- Selbstauslöschung der Fluoreszenz 1899.
- Selbstinduktion 1619.
- Selbstordnung, kapillare 1479.
- Selbstreinigung flüssiger Kristalle 248.
- Selen 1236.
- Selenzelle 1238, 1242.
- , Anschaltung an einen Verstärker 1240.
- , Ermüdung 1237.
- , Trägheit 1237.
- , Widerstandsschwankungen, spontane 1237.
- Senderöhren 988.
- Sensitivität bei der polarographischen Analyse 1421.
- Serum, Eisenbestimmung 1939.
- , Halogenbestimmung 1933.
- Serumproteine, Pufferung 2035.
- Siedegef äße zur Molekulargewichtsbestimmung 724.
- Siedemantel 685, 706, 707, 711.
- Siedepunkt, Einstellung bei Molargewichtsbestimmungen 714 f.
- Siedepunkts,,erniedrigung" 665, 669.
- Siedepunktserhöhung, molare (Tabelle) 722.
- Siedepunktskonstanten 727.
- , molare — von Lösungsmitteln 722.
- Silber, Bestimmung im Eiweiß 1933.
- , potentiometrische Mikrotitration 1933.
- Silbercoulometer 558.
- Silbertitrationscoulometer 567.
- Silit 1281.
- Silitstäbchen 1281.
- , Abhängigkeit des Widerstandes 1283.
- Simpson*sche Regel 46.
- Sinuvalglas als Löschfilter für Ultraviolettlicht 1759.
- Skala, logarithmische 8.
- Solarkonstante 1764.
- Solnhofens-Meereskrebs, Fluoreszenz 1683.
- Sonnenbelichtungsapparat 1717.
- Sonneneinheit 1707.
- Sonnenenergie 1704 f.
- Sonnenlicht 1712.
- Spannungsabfall innerhalb einer Ionenröhre 1323.
- Spannungsmessung, absolute am E. K. G. 1184.
- Spannungsrelais 1268.
- Spannungsstabilisierung 2086.
- Spannungsverstärkung 1135.

Sparlampen 948.
 Spektralphotometer nach
*König-Mariens-Grün-
 baum* 1860.
 Spektralphotometertisch
 1865.
 Spektralröhren 1318.
 Spektrum durch Mischung
 216, 226.
 — von Quecksilberbogen
 1829.
 Spezialröhre für Gleich-
 stromverstärkung 1033.
 Spezifisches Gewicht, Defi-
 nition 764.
 — —, Mikrobestimmung
 777 f.
 — — von Flüssigkeiten
 767.
 — — von Gasen 764.
 — — —, Messung 782 ff.
 — — von festen Körpern
 778 f.
 — — des Wassers 766.
 — — und Konzentration
 765.
 Spezifisches Volumen des
 Wassers 766 f.
 Sphärokristalle 178.
 —, flüssige 335.
 Spindel, schraubenförmige
 286.
 Sprachregistrierung 1209,
 1210, 1320, 1322.
 Spulen, Parallelschaltung
 1294.
 —, Scheinwiderstände
 1301.
 Spurlinien, —flächen, —ge-
 biete 244.
 Stagonometer 675.
 Stalagmeter 671 ff., 1555.
 Standardacetat 1648.
 Standardlösungen nach
Sørensen 481.
 Stativ für Balyrohr 1827.
 — für Metallbogenlicht
 1687 f.

Stativ für Osram - Vita-
 Lux-Lampe 1680.
 — für Quarzlampe 1695 f.
 — für Uviolampe 1680.
 Steiggeschwindigkeit,
 kapillare 1489.
 Steighöhe, Kapillarenbe-
 stimmung 1514 ff.
 Steighöhenmethode 1545.
 Steilheit *S* 968.
 — *Sa* 960.
 — der Arbeitskurve 971.
 Stellwerk der Rechen-
 maschine 12.
 Sterndurchgänge, Regi-
 strierung, automatische
 1043 ff.
 Stethophone 1222.
Steubings Fluoreszenzglas
 1825.
 Steuerelektrode 936.
 Steuerspannung bei Ein-
 gitterröhren 963.
 Steuerung, galvanische 989.
 Stiazähler 561.
 Stimme und Sprache 1193.
 Stoffe, oberflächenaktive
 1488, 1497, 1525.
 Störungen, Behebung 1311.
 —, konische 203.
 —, magnetische, Abschir-
 mung 1309.
 Stossionisation 937.
 Strahl, schwingender 1563.
 Strahlung 1656.
 —, mitogenetische 1685.
 —, *Plancksche* Konstante
 1724.
 Strahlungsmessungen 1084.
 Streifen, ölige 205, 209, 321.
 —, wandernde 313.
 Streueffekte nach *Plotni-
 kow* 1675.
 — bei Röntgenstrahlen
 1673.
 — bei Wärmestrahlen
 1675.

Streueffekte sichtbare 1674.
 Stroboskopie mit Glimm-
 lampen 1329.
 Strom, selbständiger 938.
 Ströme, vagabundierende
 1312.
 Stromleitung, elektroly-
 tische 1585.
 Stromquellen für Wechsel-
 strom 1586.
 Strömung in flüssigen Kri-
 stallen 238.
 Strömungsgeschwindigkeit
 2133.
 Strömungsmanometer
 2132 ff.
 Strömungsmesser, Eichung
 2142.
 — nach *Normann* 2134.
 — nach *Peattie* und *Brady*
 2145.
 — nach *Riesenfeld* 2135.
 — nach *Ubbelohde* und
Hofsäss 2136.
 Strömungspotentiale an
 Metallelektroden 2081.
 Strömungsströme 807 ff.,
 850 ff.
 —, Methode 850 ff.
 —, Theorie 808 ff.
 — und Adsorption 811,
 813, 816.
 — und Elektrolyte 811 ff.
 — und Nichtelektrolyte
 810.
 Strömungsvakuummeter
 2119.
 Struktur, halbisotrope 194.
 Strukturstörungen, koni-
 sche 201.
 Strukturveränderung, fort-
 schreitende 341.
 Subcutanelektrode nach
Schade, *Neukirch* und
Halpert 1388.
 Substanzflüchtigkeit 2152.

Sulfid, potentiometrische
Mikrotitration 1935.

Sulphate bei der polaro-
graphischen Analyse
1433, 1435.

Symmetrieachse in Kri-
stalltropfen 278.

T

Tabellen, Rechnen mit 36.
Tafelglas, als Wärmeschutz
1764.

Talbotsches Gesetz, Prüfung
für Gehör 1078.

Tariergranaten als Siede-
regulatoren 709 f.

Telephone 1245.

—, elektromagnetische
1245.

—, Empfindlichkeit 1246.

—, optisches 1597.

—, Polbestimmung 1249.

—, Widerstand 1248.

— als Nullinstrument für
Wechselstrommes-
sungen 1593.

—, als Schallaufnahme-
geräte 1207.

— zur Abhörung der
Aktionsströme 1170 ff.
zur Prüfung der
Knochenleitung 1250.

Telephonmembran,
Dämpfung 1248.

Tempaxglas 127, 1763.

Temperatur, kritische 173.

—, Regulierung 1716.

— und chemisches Gleich-
gewicht sowie chemi-
sche Reaktionsge-
schwindigkeit 636 ff.

Temperaturbäder für
Kryoskopie und
Ebullioskopie 685, 688.

Temperaturempfindlichkeit
der Antimonelektrode
2079.

Temperaturkoeffizient des
Leitvermögens 1621.

— des Widerstandes 1573.

Temperaturregulierung
1716.

Tensimeter 2157.

Tensiometer 1561.

Tetroden 932.

Theorie, dualistische 351.

—, monistische 351.

Thermolemente 1265.

Thermogalvanometer
1265.

Thermometer nach *Beck-
mann* 674, 723.

Thermostaten 1709.

Thermotelephon 1252.

Thomsonbrücke 1580.

Thoriumfäden (thorierte
Fäden) 949.

Tierstimmen 1194.

Titration, elektrometrische
Technik 522.

—, —, Theorie 507.

—, potentiometrische 1913.

— schwacher organischer
Säuren 438.

Titrationseoulometer 567.

Titrationsskurven 509 ff.,
1948, 1970 ff.

—, potentiometrische
1916 ff.

— von Proteinen 2035,
2043 f.

Titrierlauge, kohlensäure-
freie 439.

Ton, Lautheit 1247.

Tonhöhe, Empfindlichkeit
des Ohres 1247.

Tonreihe, kontinuierliche
Erzeugung 1076.

Töplersche Libelle 2129.

Torf, Gasadsorption 1486.

—, Wasserbindung 1481.

T-Pumpe 1713.

T-Rührer 1711.

Trägerschwingung 1023.

Tränenflüssigkeit, osmo-
tischer Druck 795, 797.

Transformator 1125 ff.

—, Polung 1127.

—, Resonanz 1127, 1154.

—, Übersetzungsverhältnis
1126.

Transformatorverstärker
1127.

Translation 185.

Transparenz von Papier
1888.

Transplantation 351.

Transsudate, H-Ionenkon-
zentration 1402.

Trennungsflächen in an-
geschmiegtten Schichten
321.

Trennungslinien 302.

Tribolmikroskop 1903.

Tribolumineszenz 1902.

Trichter für Lautsprecher
1253.

Trichterlautsprecher 1254.

Trimethylsulphinjodid, po-
larographische Bestim-
mung 1426, 1429.

Trioden 932.

Trockenbatterien 2085.

Tropfen, schwingender
1561.

—, stark verdrehte, Brenn-
punkte 322.

—, Zusammenfließen 291.

Tropfenbildung in Kapil-
laren 1490.

Tropfende Kathode 1418.

Tropfengewichtsmethode
1554.

Tropfenzerteilung 292.

Trübung flüssiger Kristalle
204, 240.

Turgoide 1481.

Tyndalleffekt 1679.

— bei Myelinkristallen 332.

Tyndallphänomen bei Kri-
stalltropfen 284.

U

Überführungsapparate, makroskopische 817.
 —, mikroskopische 825.
 Überkühlung flüssiger Kristalle 214. 261.
 Überlagerungsverfahren 1083.
 Übersättigung flüssiger Kristalle 214.
 Übersetzungsverhältnis bei Transformatoren 1126.
 Überspannungsventile 1335.
 Übertragung elektrischer Ströme auf den Verstärker mit Transformator 1165.
 — — — — —, direkt 1165.
 Uhrwerk zum Rühren 694.
 Ultragalvanometer 1120.
 Ultramikrometer (*Whid-dington*) 1084.
 — (*Dowling*) 1086.
 —, Empfindlichkeit 1088.
 Ultraporosität 1540.
 Ultraröhren 988.
 Ultrarotdurchlässigkeit 1667, 1673.
 Ultrarotfilter 1768.
 Ultraviolettglasklas 1757.
 Ultraviolettlicht, Filter 1751 ff.
 —, starkes 1676.
 Ultraviolett-spektroskop 1822.
 Umklappen von Zwillingen 207.
 Umpolung eines transformatorgekoppelten Verstärkers 1315.
 Umschaltung von Doppeltgitterröhren von Raumladenetz auf Schutznetzschaltung 1277.
 Umwandlungsschubkraft 169.

Umwandlungstemperatur 162.
 —, Änderung 178.
 Universalgalvanometer 1581.
 Universalklemmen 1307.
 Universalverstärkersockel 1276.
 Unterbrechung von elektrischen Schwingungen 1099.
 — — — — (Rheotom von *Monnier*) 1020.
 Unterkühlung in der Kryoskopie 701 ff.
 Untersuchung, optische 150.
 Uranglas 1808.
 Uranammoniumfluorid 1825.
 Urtitration 470.
 Uviolglas, Durchlässigkeit von Ultraviolett 1757.
 Uviolampen 1689, 1690.
 Uviolampenstativ 1690.
 Uvioltauchlampe 1711.
 Ultraviolettdurchlässigkeit, Quarz 1757.
 Ultraviolettlicht, Brillenschutz 1688.
 —, Durchlässigkeit der Gläser 1834.
 —, Indikator 1680.
 —, Wärmelöschfilter 1757.
 Ultraviolett-R.-Großlampenmodell 1663.
 Ultraviolett-R.-Kleinmodell 1678.

V

Vagabundierende Ströme 1312.
 Vakuumfaktor 938.
 Vakuumhochohmwiderstände (*Loewe*) 1284.
 —, Unabhängigkeit des Widerstandes 1285.
 Vakuummeter 2092, 2103 ff.

Vakuumprüfung 1296.
 Ventileimer 522.
 Ventilzellen 1598.
 Veränderliche Kondensatoren 1291.
 Verbindungen, organische, Ausscheidungspotentiale 1429.
 Verbindungsstellen 1306.
 Verdampfung von Wasser 114.
 Verdopplung 246.
 Verdrängung 1483, 1484, 1489, 1491, 1495.
 Verdrehung, mechanische, flüssiger Kristalle 231.
 — durch Orientierung 238.
 Verdrehungen, Kompensation 277.
 Verdunklungsrichtungen 236.
 Verdünnung, Einfluß auf das pH von Puffergemischen 1978f., 2013ff.
 —, „unendliche“ und Molargewicht 661.
 Verdunstung 1489.
 Verfestigung 185.
 Vergiftung der Elektroden 556.
 Verhältnis von innerem zu äußerem Widerstand bei Widerstandsverstärkern 1136.
 Verschiebungsspannung 968.
 Verseifungsgeschwindigkeit, Äthylazetat 460 ff.
 Verstärker, akustische Beeinflussung 1191.
 —, Beeinflussung, mechanische 1191.
 —, Empfindlichkeit 1192.
 —, Frequenzabhängigkeit 1301.
 —, transformatorgekoppelter 1123 ff.
 —, verzerrungsfreie 1122, 1137.

Verstärkereinrichtung,
Eichung 1181.
—, Störungen durch elektrostatische Felder 1191.
Verstärkung, lineare 1062.
—, Regelung 1214.
— akustischer Energie 1193.
— von Lichterscheinungen 1236.
— elektrischer Ströme 1159 ff.
Verstärkungsfaktor 965.
Verstärkungsgrad einer Schaltung 1062.
Verstärkungszahl, Messung 1300.
Versuchsanordnung, Eigen-
geräusche 1312.
Versuchsmethodik, photo-
chemisch 1721.
— der Lichtabsorptions-
messung 1828.
Versuchstechnik, photo-
chemisch 1696.
— der Lichtabsorptions-
messung 1823.
Vertauschmethode bei
Fluoreszenz 1897.
— bei Lichtabsorption
1868.
Verteilung bei *Görz-Beck-*
Kohlen 1661.
— des absorbierten Lichtes
1903.
—, spektrale bei Hefner-
kerze 1910.
—, — bei Lichtquellen
1911.
Verteilungsgrad, Bestim-
mung 721.
Verteilungssatz 664.
Verzerrungen 1316.
Verzerrungsfreiheit, Prü-
fung beim Verstärker
1192.

Vibrationsgalvanometer
1597.
Violettfilter aus Kalium-
permanganat 1702.
Viskosimeter von *Ostwald*
909.
Viskosität der Kapillar-
flüssigkeit 1491.
Viskostagonometer 674.
Vita-Lux-Lampe 1679,
1757.
Vollweggleichrichter 1006.
Volumenkorrektur bei
Molargewichtsbestim-
mung 572, 657.
Vor- und Rückbewegung
kurzer Myelinformen
340.
Vorschaltwiderstand 1640.
— für die Heizung 945.
Vorwärmer 132.

W

Wachstumsgeschwindig-
keit 172.
Wägeröhrchen für luft-
empfindliche Substan-
zen 691.
— zur Molekulargewichts-
bestimmung 727.
Walpolesches Prinzip 492.
Walzenbrücke 1578.
Wandabstand, kritischer
1488.
Wanderungsgeschwindig-
keit 402.
Wärmedurchlässiger Filter
1765.
Wärmefilter, Mohrsalz
1763.
—, Nigrosin 1765.
Wärmeisolierung von
Röhren 1310.
Wärmelöschfilter 1757,
1762 ff.
—, HA.-Glas 1763.

Wärmeregulierungsvorrich-
tungen 1716.
Wärmeschattenphotogra-
phien 1664.
— für Archäologie 1761.
— für Kriminalistik 1761.
— für Medizin 1763.
— für Paläontologie 1683.
Wärmeschutzglas 1763 f.
Wärmestrahlen, Jodfilter
1765.
—, Körperdurchlässigkeit
1667, 1673.
—, Löschfilter 1762.
—, Photographie 1664.
—, Streueffekte 1675.
Wärmetönung 116.
Wasser, Ionenprodukt 430.
—, Leitfähigkeitsmessun-
gen 406.
—, spezifisches Gewicht
766.
—, — Volumen 766 f.
Wasserbindung 1495.
Wasserdampfpartialdruck
2170.
Wasserdruckpumpe 1713.
Wasserhäutchen 1486.
Wasserkapazität, Bestim-
mung 1530.
Wasserleitungswasser, pH
488, 502.
Wasserstoffdurchströmung
bei der polarographi-
schen Analyse 1419.
Wasserstoffelektrode, Prü-
fung 548.
Wasserstoffexponent 553.
Wasserstoffionen, Berech-
nung 553.
Wasserstoffionenkonzentra-
tion, Ermittlung 413 ff.
—, polarographische Be-
stimmung 1434.

- Wasserstoffionenkonzentration, Pufferlösungen für die kolorimetrische Bestimmung 1445 ff.
 —, Registrierung 2075.
 — am Lebenden 1388.
 Wasserverdampfung 114.
 Wechselspannungen, maximale 1104.
 Wechselstrom, Erzeugung mit Glühlampe und Verstärkerröhre 1070.
 —, Kapazität 715.
 —, Stromquellen 1586.
 Wechselstromgleichrichtung mit Glühlampen 1332.
 Wechselstromheizung einer Elektronenröhre 945.
 Wechselstrominduktorium mit Glühlampe 1589.
 Wechselstromleistung einer Schwingungsschaltung 1068, 1069.
 Wechselstrommessungen, Telefon als Nullinstrument 1593.
 Wechselstromton 1311.
 Wechselstromverstärkung 1047 ff.
 Wechselstromwiderstand der Elektronenröhre 971.
 Welle, fortschreitende 1566.
 —, stehende 1565.
 Wellenmessungen 1304.
 Wellenmethode zur Messung der D.K., Anordnung 927.
 — — — — —, Begriff 913.
 Westphalsche Waage 768.
 Wheatstonesche Brücke 1576 ff.
 Widerstand, scheinbarer 1620.
 —, spezifischer 1572.
 —, Temperaturkoeffizient 1573.
 Widerstand der Röhre 971.
 — innerer galvanischer Zellen 1602.
 —, zusammengesetzter Leiter 1572.
 Widerstände, Messung sehr großer 1584.
 —, Messung mit der Glühlampe 1348, 1352.
 —, sehr große 1571.
 Widerstandsbestimmung durch Substitution 1574.
 Widerstandsdiagramm einer Glühlampe 1330.
 Widerstandsgekoppelte Verstärker 1131.
 — — nach v. Ardenne 1139.
 Widerstandskapazität 1611 ff.
 Widerstandskasten 1570.
 Widerstandsmanometer 2122.
 Widerstandsmessungen, Röhrengenerator 1592.
 Widerstandsnormale 1568.
 Widerstandsschaltung der Elektronenröhre (Steinhausen) 991.
 — — —, vereinfachte (Scheminzky) 995.
 Widerstandsthermometer 679.
 Widerstandsverstärker, Batteriegekoppelter 1137.
 Wiedergabe, schlechte von Herztönen mit Lautsprechern 1230.
 Wille, freier 352.
 Wimmelbewegung nach Brown 240.
 Windkessel 1715.
 Winkel, kleine 6.
 Wirbel in stark verdrehten Tropfen 311.
 Wirbelbewegung in Kristalltropfen 298.
 Wolfram, polarographische Bestimmung 1435.
 Wolframfäden 948.
 Wrattendunkelzimmerlampe 1831.
 Wundflächen, H-Ionenkonzentration 1403, 1406.
- Z**
- Zähigkeit von Gasen 2139.
 Zähigkeitsmesser nach Ubbelohde 2140.
 Zahlen, Schreibweise 2.
 Zählwerk der Rechenmaschine 12.
 Zehnerübertragung 12.
 Zeichnen einer Kurve 32.
 Zeiss-Porzellanlichtabsorptionsgefäß 1748.
 Zeitdefinition mittels der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit 635.
 Zellen, lichtelektrische 1243.
 —, organische, Leitfähigkeit 1625 ff.
 Zellsaft von Pflanzen, Bestimmung des osmotischen Druckes, indirekte 735.
 Zentrifugalpumpe 142, 1713.
 Zentrifugالرührer 1711.
 Zentrifuge 802.
 Zentrifugiereinsatz zur Abscheidung der festen Phase von einer Lösung 704.
 Zerteilung eines Tropfens 292.
 Zink, polarographische Analyse 1428, 1435, 1442.

- | | | |
|---|---|--|
| Zirkularpolarisation 154, 159, 222.
Zirkularpolarisator 162.
Zischen 1313.
Zitronensäure für Pufferlösungen 1453, 1459, 1461.
Zonen, dunkle 277.
Zucker, Mikrobestimmung im Blut 1943.
—, Mikrotitration, potentiometrische 1942.
Zündspannung 1324, 1336. | Zunge des Rechenschiebers 10.
Zusammenfließen, Parallelrichtung 196.
—, gepreßter Tropfen 291.
Zusammensetzung, molarprozentische 605.
Zustandsgleichung 173.
Zweifachröhre (<i>Loewe</i>) 1149, 1150.
Zweiplattenröhre 983.
Zwillinge, Umklappen 207. | Zwillinge flüssiger Kristalle 207.
Zwillingsbildung, künstliche 185.
Zwillingsfläche von Kristalltropfen 280.
Zwischengefäße 544.
Zwischenstecker zur Umschaltung von Raumladegitterröhren auf Schutznetzschaltung 1277.
Zwitterionen 2027. |
|---|---|--|
-

Date Due

574.19 A13H 1920 V03 PT>



a39001



007124517b

574.19

A13h

1920

v.3

pt.1

sec.2

